

# POLYSACCHARIDE-BASED NETWORK AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

**Patent number:** WO03035026

**Publication date:** 2003-05-01

**Inventor:** MUELLER ROLF (CH); INNEREBNER FREDERICO (CH); SMITH PAUL (CH); TERVOORT THEO A (CH)

**Applicant:** INNOGEL AG (CH); MUELLER ROLF (CH); INNEREBNER FREDERICO (CH); SMITH PAUL (CH); TERVOORT THEO A (CH)

**Classification:**

- **international:** A61K9/00

- **european:** C08B31/00B; C08L3/02

**Application number:** WO2002CH00571 20021021

**Priority number(s):** DE20011052125 20011023; DE20021014327 20020328

**Also published as:**

 WO03035026 (A3)

 EP1438072 (A3)

 EP1438072 (A2)

 DE10214327 (A1)

**Cited documents:**

 DE10022095

 DE19852826

[Report a data error here](#)

## Abstract of WO03035026

The invention relates to the production of polysaccharide networks, especially starch networks, having high a network density, high solidity, a low swelling degree and exhibiting reduced water absorption. The invention also relates to the uses thereof, especially in the field of biodegradable plastics.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Mai 2003 (01.05.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/035026 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A61K 9/00  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH02/00571  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
21. Oktober 2002 (21.10.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 52 125.1 23. Oktober 2001 (23.10.2001) DE  
102 14 327.7 28. März 2002 (28.03.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INNOGEL AG [CH/CH]; Bahnhofstrasse 11, CH-6301 Zug (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLER, Rolf [CH/CH]; Döltchihalde 26, CH-8055 Zürich (CH). INNEREBNER, Frederico [CH/CH]; Am Börtli 12, CH-8049 Zürich (CH). SMITH, Paul [NL/CH]; Huttensee 10, CH-8006 Zürich (CH). TERVOORT, Theo, A. [NL/CH]; Haldenbachstrasse 30, CH-8006 Zurich (CH).

(74) Anwalt: BÜHLER AG; Patentabteilung, CH-9240 Uzwil (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/035026 A2

(54) Title: POLYSACCHARIDE-BASED NETWORK AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: NETZWERK AUF POLYSACCHARIDBASIS UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to the production of polysaccharide networks, especially starch networks, having high a network density, high solidity, a low swelling degree and exhibiting reduced water absorption. The invention also relates to the uses thereof, especially in the field of biodegradable plastics.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung befasst sich mit der Herstellung von Polysaccharid-Netzwerken, insbesondere von Stärke-Netzwerken, mit hohen Netzwerktdichten, hohen Festigkeiten, tiefen Quellgraden und reduzierter Wasseraufnahme und deren Verwendungen, insbesondere im Bereich von biologisch abbaubaren Kunststoffen.

## Netzwerk auf Polysaccharidbasis und Verfahren zu dessen Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, sowie auf das dadurch hergestellte Netzwerk und dessen Verwendungen.

### Stand der Technik

Polysaccharide, natürlich nachwachsende Stoffe, insbesondere Stärke, bieten hinsichtlich einer Verwendung als Biokunststoff folgende Vorteile: tiefe Rohstoffkosten, hohe Reinheit der Rohstoffe, breite Verfügbarkeit, weites Spektrum an Sorten mit charakteristischen Eigenschaften, nachwachsender Rohstoff, CO<sub>2</sub>-Neutralität, einfache Verarbeitbarkeit, gute O<sub>2</sub>-Barriere-Eigenschaften. Aufgrund dieser Vorteile wurden grosse Anstrengungen unternommen, um beispielsweise auf Basis von Stärke, insbesondere von Thermoplastischer Stärke brauchbare Biokunststoffe herzustellen.

Die Herstellung von Thermoplastischer Stärke wird in den Patentschriften WO 94/28029, US 5362777, US 5382611 und US 5427614 beschrieben. Geschäumte Produkte auf Basis von Thermoplastischer Stärke werden in den Patentschriften WO 96/07693, WO 94/28063, WO 95/04104, US 5801207 und US 5736586, Filme auf Basis von Thermoplastischer Stärke in WO 94/04600, US 5415827 und US 5462980 beansprucht. Diese Lösungen haben die Nachteile gemeinsam, dass Thermoplastische Stärke spröde ist, nur eine geringe Bruchdehnungen und eine beschränkte Festigkeit aufweist und als schwerwiegendsten Nachteil, ausgesprochen wasserempfindlich ist, aus der Atmosphäre Wasser aufnimmt und sich in Wasser auflöst.

Aufgrund dieser Probleme wurde Thermoplastische Stärke mit synthetischen hydrophoben Polymeren zu Blends verarbeitet. Entsprechende Lösungen sind in den Patentschriften US 5360830, US 5569692, US 5384170, WO 96/31561, WO 95/04104,

WO 97/48764, US 5280055, US 5314934, US 5844023, US 6348524, US 6277899, US 5874486, US 5569692, US 5412005, US 5334634, US 5292782, US 5262458 und US 5258430 beschrieben. Diese Lösungen, bei denen die Thermoplastische Stärke in einer hydrophoben Matrix eingebettet ist, haben den Nachteil, dass nur noch ein Teil der Produkte aus Stärke besteht und biologisch abbaubar ist. Einige Lösungen verwenden synthetische biologisch abbaubare Polymere wie etwa Polycaprolactone als Matrix-Komponente, welche jedoch deutlich teurer sind als Stärke und ebenfalls beschränkte mechanische und thermische Eigenschaften aufweisen. Weitere Lösungen befassen sich mit der chemischen Modifikation von Stärke, um deren Hydrophilie zu reduzieren. Beispiele sind in den Patentschriften WO 98/06755, WO 99/23118 und US 6117925 beschrieben. Nachteilig hierbei ist, dass die entsprechenden chemischen Modifikationen teuer sind, typische Vorteile von Naturstoffen nur noch beschränkt gelten und damit die Produkte wenig konkurrenzfähig sind.

Die bisher bestehenden Ansätze, um auf Basis von Stärke biologisch abbaubare Kunststoffe zu erhalten, konnten das Potential der Stärke nur sehr beschränkt umsetzen. Die entsprechenden Produkte sind entweder bezüglich ihrer Eigenschaften ungenügend und/oder zu teuer, als dass sie sich auf dem Markt im grösseren Stil hätten durchsetzen können. Daher sind auf Stärke basierende biologisch abbaubare Kunststoffe bisher Nischenprodukte geblieben.

#### Aufgabenstellung

Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, auf Basis von Polysacchariden und auf rein physikalischem Wege biologisch abbaubare Kunststoffe herzustellen, die gegenüber Thermoplastischer Stärke und einigen anderen biologisch abbaubaren Polymeren verbesserte mechanische Eigenschaften und eine geringere Wasserempfindlichkeit aufweisen, insbesondere in Wasser nicht mehr löslich sind.

#### Erfindung

Zur Lösung dieser Aufgabe wurde von Netzwerken oder Gelen von Polysacchariden ausgegangen. Da mit

$$G_0 \sim RTN_0/V_0$$

der Schubmodul  $G_0$  proportional zur Netzwerkdichte  $N_0/V_0$  ist ( $R$ = Gaskonstante,  $T$ = absolute Temperatur), ergibt sich die Möglichkeit zur Verbesserung der Festigkeit von Netzwerken über eine entsprechende Erhöhung der Netzwerkdichte, d.h. über die Anzahl aktiver Netzwerkelemente, beziehungsweise Netzwerk-Verknüpfungspunkte  $N_0$  pro Volumeneinheit  $V_0$ . Da die Netzwerkelemente durch Kristallite gebildet werden und diese gegenüber der amorphen Phase eine sehr beschränkte Wasseraufnahmefähigkeit ausweisen, wird durch eine genügend hohe Netzwerkdichten neben den mechanischen Eigenschaften gleichzeitig auch die Wasserempfindlichkeit verbessert. Durch die Wasserunlöslichkeit der Kristallite bei Raum- und erhöhten Temperaturen ist ausserdem die Wasserunlöslichkeit der Netzwerke bei diesen Temperaturen gegeben. Aufgrund dieses Potentials von Polysaccharid-Netzwerken konzentriert sich die vorliegende Erfindung auf Möglichkeiten zur Maximierung der Netzwerkdichte von Polysaccharid-Gelen einerseits durch die Optimierung von Rezepturen, insbesondere durch Maximierung der Konzentration  $C_{PNM}$  von netzwerkfähigen Polysacchariden, andererseits durch verfahrenstechnische Massnahmen, insbesondere durch die verfahrenstechnische Beeinflussung der Netzwerkbildung bei tiefem Weichmachergehalt  $WM_0$ .

Bei diesbezüglichen Untersuchungen wurde gefunden, dass eine Netzwerkbildung durch geeignete Verfahrensmassnahmen bei erstaunlich tiefen Weichmachergehalten  $WM_0$  tatsächlich möglich ist und die entstehenden Netzwerke durch geeignete Kombinationen von vorliegenden Polysacchariden, welche keine oder nur eine geringe Neigung zur Netzwerkbildung aufweisen, mit netzwerkfähigen Polysacchariden bezüglich ihrer Eigenschaften in einem weiten Bereich beeinflusst werden können.

Insbesondere bezüglich dem Polysaccharid Stärke wurde erstaunlicherweise gefunden, dass amylopektinartige Makromoleküle, die erst nach Lagerungszeiten von Wochen bei tiefen Temperaturen Gele von sehr geringer Festigkeit bilden, welche sich bei Temperaturen von rund 60°C wieder auflösen, zusammen mit amyloseartigen Makromolekülen an der Bildung von festen und sogar hochfesten Gelen beteiligt sind, die erst oberhalb rund 120°C im wässrigen Milieu sich wieder auflösen. Selbst bei einem

Anteil von nur 5% amyloseartigen und 95% amylopektinartigen Makromolekülen konnten durch geeignete Verfahrensparameter und Mischungsbedingungen Netzwerke erhalten werden, die in ihren Eigenschaften mit reinen Amylose-Gelen vergleichbar, ihnen bezüglich gewisser Eigenschaften wie der Zähigkeit sogar überlegen sind. Dabei wurden auch transparente Netzwerke oder Gele erhalten, die also auf der Grössenskala der Wellenlänge von sichtbarem Licht homogen, d.h. einphasig sind. Dies ist umso erstaunlicher, als bisher Amylopektin und Amylose als nicht mischbar angesehen wurden. Demgegenüber konnten Mischungen durch Anwendung genügend hoher Schergeschwindigkeiten und insbesondere bei tiefen Weichmachergehalten erhalten werden, während die Entmischung durch geeignete Verfahrensparameter unterdrückt werden konnte.

Da auch Netzwerke von Mischungen von Stärken, die für sich selbst zwar kristallisieren, jedoch keine Netzwerke bilden können, mit Stärken wie Amylopektinen, die für sich selbst weder kristallisieren noch Netzwerke bilden können, erhalten werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass infolge des vorgeschlagenen Verfahrens eine Heterokristallisation, insbesondere eine Heterokristallisation von amylopektinartigen Molekülen mit amyloseartigen Molekülen, an der Netzwerkbildung beteiligt ist.

Das Verfahren kann vereinfacht dadurch charakterisiert werden, dass ein vorliegendes Polysaccharid oder eine Mischung vorliegender Polysaccharide, noch nicht, ganz oder teilweise plastifiziert, bei vergleichsweise niederem Weichmachergehalt mit mindestens einem ganz oder teilweise gelösten netzwerkfähigen Polysaccharid oder mit mindestens einer ganz oder teilweise gelösten Mischung von verschiedenen netzwerkfähigen Polysacchariden mit vergleichsweise hohem Weichmachergehalt molekular-dispers gemischt wird. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung zur Bildung von angestrebten Netzwerken, beispielsweise von einphasigen Stärke-Gelen. Wichtige Verfahrensmassnahmen sind dabei eine Überhitzung der netzwerkfähigen Polysaccharide, eine nachfolgende Unterkühlung vor dem Mischvorgang, ein teilweises Entfernen von Weichmacher beim oder nach dem Mischvorgang zur Einstellung tiefer Weichmachergehalte, sowie die Unterstützung der Netzwerkbildung durch Keime, die im Verfahren erzeugt oder dem Verfahren als Fremdnukleierungsmittel zugeführt werden. Die Ausbildung der Netzwerkstruktur, insbesondere von einphasigen Gelen, wird durch die

Rezeptur, sowie durch die kinetische Kontrolle des Gelierungsvorgangs mittels der entsprechenden Verfahrensparameter ermöglicht.

#### Vorliegende Polysaccharide

Als vorliegendes Polysaccharid können Hydrokolloide wie beispielsweise irgendeine Stärke oder Mehl, irgendein Agar, irgendeine Agarose, irgendwelche Carrageenane, irgendwelche Alginate, irgendein Chitosan, irgendwelche Pektine, sowie Mischungen verschiedener solcher Polysaccharide, wie auch Mischungen verschiedener Typen desselben Polysaccharids eingesetzt werden. Die vorliegenden Polysaccharide können geliefert sein oder auch nicht. Die Polysaccharide können in einem beliebigen Zustand, physikalisch und/oder chemisch modifiziert dem Verfahren zugeführt werden.

Beispiele für in Frage kommende vorliegende Stärken oder Mehle sind folgenden Ursprungs: Getreide wie Mais, Reis, Weizen, Roggen, Gerste, Hirse, Hafer, Dinkel etc.; Wurzeln und Knollen wie Kartoffel, Süßkartoffel, Tapioka (Cassava), Maranta (Arrowroot) etc.; Hülsenfrüchte und Samen wie Bohnen, Erbsen, Mungo, Lotus etc.. Daneben kommen auch Stärken und Mehle anderen Ursprungs in Frage wie beispielsweise Sago, Yams etc.. Ausserdem kann auch Glycogen eingesetzt werden.

Die Polysaccharide können durch Züchtung oder gentechnische Methoden verändert worden sein wie beispielsweise Waxy-Mais, Waxy-Reis, Waxy-Kartoffel, hochamylosehaltiger Mais, indica Reis, japonica Reis etc., sie können durch chemische Verfahren verändert worden sein wie beispielsweise durch Säure-Konvertierung, Pyrokonvertierung, Vernetzung, Acetylierung, Hydroxyethylierung, Hydroxypropylierung, Phosphorylierung, Graft-Reaktionen, Reaktionen mit Amylasen etc., sie können durch physikalische Verfahren verändert worden sein wie beispielsweise durch Gelatinisierung (teilweise bis vollständig), Plastifizierung, Inhibierung etc., oder sie können durch eine Kombination von Züchtung, genetische Methoden, chemische und physikalische Verfahren verändert worden sein.

Beispiele für veränderte Stärken sind dünnkochende Stärken, kaltwasserlösliche Stärken, pregelatinisierte Stärken, hydroxypropylierte Stärken, Dextrine, Maltodextrine,

limit-Dextrine, Oligosaccharide, kationische Stärken, Stärkeether, durch Fraktionierung erhaltene Stärken.

Von besonderem Interesse sind im Fall des Polysaccharids Stärke vorliegende Stärken, deren Amylopektin-Fraktion eine mittlere Kettenlänge CL von mindestens 20, vorzugsweise von mindestens 22, noch bevorzugter von mindestens 24, am bevorzugtesten von mindestens 26 aufweisen.

Weiter sind von besonderem Interesse vorliegende Stärken, deren Amylopektin-Fraktion einen Blue Value (BV) von mindestens 0.10, vorzugsweise von mindestens 0.13, noch bevorzugter von mindestens 0.16, am bevorzugtesten von mindestens 0.18 aufweisen.

Ebenfalls sind von besonderem Interesse vorliegende Stärken, deren Amylopektin-Fraktion eine Jod-Affinität (IA) in g/100g von mindestens 0.4, vorzugsweise von mindestens 0.6, noch bevorzugter von mindestens 0.8, am bevorzugtesten von mindestens 1.0 aufweisen.

Bezüglich des Molekulargewichts  $M_w$  (Gewichtsmittel) von vorliegenden Polysacchariden sind von besonderem Interesse Polysaccharide mit einem Gewichtsmittel von mehr als 10'000g/mol, vorzugsweise von mehr als 50'000g/mol, noch bevorzugter von mehr als 100'000g/mol, am bevorzugtesten von mehr als 500'000g/mol.

#### Netzwerkfähige Polysaccharide

Netzwerkfähige Polysaccharide können Polysaccharid-Hydrokolloide wie beispielsweise Stärken, Agar, Agarosen, Carrageenane, Alginate, Chitosane, Pektine sein, sie lassen sich auf folgende Arten definieren.

1. Entsprechend einer ersten Definition können dies Polysaccharide, insbesondere Stärken oder Mehle sein, die unter geeigneten Bedingungen Gele bilden können. Davon ausgenommen sind Gele wie reine Amylopektin-Gele, die sehr lange Gelierungszeiten (Tage bis Wochen) benötigen und dann nur sehr schwache Gele

bilden. Netzwerkfähige Polysaccharide können nativ oder physikalisch und/oder chemisch modifiziert worden sein.

- 1A. Eine Gruppe von Stärken, die dieser Anforderung genügen, sind native oder modifizierte Stärken mit einem Amylosegehalt von mindestens 10%, vorzugsweise von mindestens 20%, noch bevorzugter von mindestens 30%, am bevorzugtesten von mindestens 50%. Besonders geeignet sind beispielsweise hochamylosehaltige Stärken, insbesondere hochamylosehaltige Maisstärken, die einen Amylosegehalt bis nahezu 100% aufweisen können, Erbsenstärken mit Amylosegehalten von mehr als 25% oder Amylosen beliebigen Ursprungs.
- 1B. Eine weitere Gruppe von netzwerkfähigen Polysacchariden, kann durch chemischen und/oder enzymatischen Abbau, insbesondere durch Entzweigung erhalten werden. Für den enzymatischen Abbau von Stärken beispielsweise können Amylasen, wie  $\alpha$ -Amylase,  $\beta$ -Amylase, Glucoamylase,  $\alpha$ -Glucosidase, exo- $\alpha$ -Glucanase, Cyclomalto-dextrin, Glucanotransferase, Pullulanase, Isoamylase, Amylo-1,6-Glucosidase oder eine Kombination dieser Amylasen eingesetzt werden. Als Ausgangsstoffe für den Abbau werden dabei insbesondere Stärken der vorgenannten Gruppe von Stärken eingesetzt. Ein Beispiel von chemischem, nicht-enzymatischem Abbau von Polysacchariden, ist die Hydrolyse mittels Säuren wie etwa Salzsäure.
2. Eine weitere Definition netzwerkfähiger Polysaccharide bezieht sich auf den Verzweigungsgrad  $Q_b$  der netzwerkfähigen Polysaccharide wobei der Verzweigungsgrad kleiner ist als 0.01, vorzugsweise kleiner als 0.005, noch bevorzugter kleiner als 0.002 am bevorzugtesten kleiner als 0.001, insbesondere kleiner als 0.0001.
3. Ausserdem werden als netzwerkfähige Polysaccharide auch vorwiegend lineare Polysaccharide bezeichnet, die nach erfolgter Lösung kristallisieren können, in Abwesenheit weiterer Polysaccharide jedoch keine Gele, sondern Dispersionen von Kristalliten bilden. Solche Polysaccharide haben mittlere Polymerisationsgrade DP von typischerweise weniger als 100, sie können jedoch in Anwesenheit

von Polysacchariden, die sowohl nicht netzwerkfähig, als auch netzwerkfähig sein können, durch Heterokristallisation Gele bilden. Bezuglich dieses Typs von netzwerkfähigen Polysacchariden sind Polysaccharide von Interesse, die eine mittlere Kettenlänge CL oder einen mittleren Polymerisationsgrad von mindestens 10, vorzugsweise von mindestens 20, noch bevorzugter von mindestens 30, am bevorzugtesten von mindestens 50 aufweisen. Im Falle von Stärken kann eine solche netzwerkfähige Stärke beispielsweise ein entzweigtes Maltodextrin sein, das für sich keine Gele bilden kann, jedoch mit einem Amylopektin Gele bildet, die Amylose-Gelen vergleichbar sind.

4. Netzwerkfähige Polysaccharide können andererseits dadurch charakterisiert werden, dass die Makromoleküle lineare Anteile enthalten, wobei diese linearen Anteile Haupt- oder Seitenketten sein können mit mittleren Polymerisationsgraden DP von mehr als 30, vorzugsweise mehr als 50, am bevorzugtesten mehr als 80, insbesondere von mehr als 100, am insbesondersten von mehr als 140.
5. Ausserdem kann eine weitere Gruppe von netzwerkfähigen Stärken durch Fraktionierung von Amylose-Amylopektin-Mischungen erhalten werden, beispielsweise durch Fraktionierung mittels differentieller Alkoholfällung, wobei die Amylose- und die intermediate Fraktion als netzwerkfähige Stärke eingesetzt werden kann.

Erfnungsgemäss werden als netzwerkfähiges Polysaccharid Polysaccharide bezeichnet, welche mindestens eine der Bedingungen 1 - 5 erfüllen. Als netzwerkfähiges Polysaccharid werden auch Mischungen bezeichnet, wobei die Komponenten und/oder die Mischung mindestens eine der obigen Bedingungen erfüllen.

Es wird darauf hingewiesen, dass in bestimmten Fällen vorliegende Polysaccharide und netzwerkfähige Polysaccharide stofflich identisch sein können, da im Prinzip jedes netzwerkfähige Polysaccharid auch als vorliegendes Polysaccharid verwendet werden kann. Der Unterschied zwischen vorliegendem Polysaccharid und netzwerkfähigem Polysaccharid ist daher nicht in allen Fällen stofflicher Art, vielmehr müssen die Begriffe auch in Zusammenhang mit dem Verfahren definiert werden. Netzwerkfähige Polysaccharide werden in einer Weise behandelt, dass deren Potential zur Bildung von

Netzwerken optimal freigesetzt wird, während dies bei vorliegenden Polysacchariden ohne geeigneten Löse- und Unterkühlungsvorgang nicht der Fall sein muss.

### Verfahren

#### 1. Lösen und Unterkühlen netzwerkfähiger Polysaccharide

Erst durch geeignetes Lösen von netzwerkfähigen Polysacchariden wird ihr Potential zur Bildung von Netzwerken freigesetzt. Durch Plastifizierung, wie dies beispielsweise bei der Herstellung von Thermoplastischer Stärke üblich ist, ist dies höchstens teilweise gewährleistet oder sind bei tiefer Weichmacherkonzentration sehr hohe Temperaturen notwendig, die dann zu einem starken thermischen Abbau führen. Der Lösevorgang von netzwerkfähigen Polysacchariden wie auch von netzwerkfähigen Stärken ist ein vielstufiger und komplexer Vorgang. Der Lösevorgang erstreckt sich üblicherweise über einen Temperaturbereich von einigen °C, wobei sukzessive Ordnungsstrukturen aufgelöst werden, bis eine vollständige Lösung erfolgt ist. Der Temperaturbereich zeigt ausserdem eine starke Abhängigkeit von der Konzentration. Der Lösevorgang ist weiterhin auch abhängig von einer mechanischen Beanspruchung durch Scherung, wodurch das Lösen bei tieferer Temperatur erfolgen kann, sowie vom Druck, der Lösungszeit, der Aufheizgeschwindigkeit und dem pH. Es kann durchaus sinnvoll sein, wenn die Lösung nicht vollständig ist, also Reststrukturen noch erhalten bleiben, die dann als Keime bei der nachfolgenden Netzwerkbildung wirken können. Allerdings wird eine Überhitzung der Lösung bevorzugt, wobei eine vollständige Lösung, somit eine Standardisierung erhalten wird. Unter Überhitzung wird der Vorgang verstanden, wobei eine Temperatur angewendet wird, die höher liegt als die Lösungstemperatur. Die für die Netzwerkbildung wirksamen Keime können danach in grösserer Anzahl und Effektivität durch eine definierte Unterkühlung erhalten werden, wodurch sich sehr fein strukturierte Netzwerke mit entsprechend guten mechanischen Eigenschaften herstellen lassen, insbesondere auch einphasige Gele. Die verschiedenen Parameter des Löse- und Unterkühlungsvorgangs sind deshalb für die Struktur und Eigenschaften der nach dem Mischvorgang mit vorliegenden Polysacchariden sich ergebenen Gele von zentraler Bedeutung. Zur Beeinflussung der Keimbildung können überdies auch Fremdkeime bzw. Fremdnukleierungsmittel eingesetzt werden. Besonders hohe Keim-

zahlen und entsprechend feine und vorteilhafte Gelstrukturen können durch die Anwendung von Druck und Druckwellen, beispielsweise durch Ultraschall vor dem Mischen mit vorliegenden Polysacchariden erhalten werden.

Besonders wirksame Keime werden auch dadurch erhalten, dass zusammen mit netzwerkfähigen Polysacchariden ein Anteil eines Polysaccharids gelöst wird, das für sich alleine kaum Gele bildet, wobei sich bei der anschliessenden Unterkühlung gemischte Keime ergeben, die für einphasige Gele von besonderer Bedeutung sind. Ausserdem sind dadurch grössere Unterkühlungen und entsprechend höhere Keimzahlen anwendbar.

Verschiedene netzwerkfähige Polysaccharide können zusammen gelöst, unterkühlt und dann vorliegenden Polysacchariden zugemischt werden. Da jedoch verschiedene netzwerkfähige Polysaccharide eine unterschiedliche Löse- und Keimbildungscharakteristik aufweisen, ist es oft sinnvoll, sie getrennt aufzubereiten und getrennt dem Mischvorgang zuzuführen.

Da netzwerkfähige Polysaccharide Lipide und Proteine enthalten können, welche mit den linearen Anteilen der netzwerkfähigen Polysaccharide Komplexe bilden und damit diese linearen Anteile für die Netzwerkbildung nicht mehr zur Verfügung stehen, ist es bei höheren Lipid- und Proteinanteilen angezeigt, diese Stoffe vorgängig durch Extraktion zu entfernen. Sie können jedoch auch nach dem Lösevorgang, bei der nachfolgenden Unterkühlung, wobei sie aus der Lösung ausfallen, durch Filtration aus dem Prozess entfernt werden.

Die Parameter des Löse- und Unterkühlungsvorgangs sind wie folgt:

1. Der Weichmachergehalt  $WM_d$  in Gew.% der netzwerkfähigen Polysaccharide in Schritt d) und e) liegt im Bereich 40% - 99%, vorzugsweise im Bereich 40% - 94%, noch bevorzugter im Bereich 40% - 87%, insbesondere im Bereich 40% - 80%, am bevorzugtesten im Bereich 40% - 70%. Vergleichsweise niedere Weichmachergehalte  $WM_d$  beziehungsweise hohe Konzentrationen  $C_{PN}$  von netzwerkfähigen Polysacchariden im zweiten Fluid sind von Bedeutung, um tiefe

Weichmachergehalte  $WM_0$  und  $WM_2$  und  $WM_3$ , hohe Netzwerktdichten  $N_0/V_0$  und damit hohe Festigkeiten des Netzwerks zu erhalten.

2. Der Druck  $p$  während dem Überführen in Schritt d) und e) ist identisch mit dem Wasserdampfdruck  $p_w(T)$  bei der jeweiligen Temperatur, vorzugsweise maximal 2  $p_w(T)$ , noch bevorzugter maximal 5  $p_w(T)$ , insbesondere maximal 10  $p_w(T)$ , am bevorzugtesten maximal 100  $p_w(T)$ . Hohe Drücke sind insbesondere in Schritt e) zur Einstellung hoher Keimzahlen  $Z_k$  im dritten Fluid von Bedeutung.
3. Die Überhitzungs-Temperatur  $T_{LU}$  in Schritt d) beträgt mindestens 80°C, vorzugsweise mindestens 120°C, noch bevorzugter mindestens 160°C, insbesondere mindestens 180°C, am bevorzugtesten mindestens 200°C. Sie kann maximal bis 260°C betragen, wobei solch hohe Temperaturen nur für sehr kurze Zeiten zur Anwendung kommen können. Hohe Temperaturen  $T_{LU}$  wirken sich stabilisierend auf die Lösung aus, d.h. je höher  $T_{LU}$ , bei umso tieferer Temperatur bleibt die Lösung danach noch stabil, wodurch der Verfahrensspielraum vergrössert wird. Ausserdem ermöglicht eine Überhitzung bei geeigneter Prozessführung die Einstellung hoher Keimzahlen  $Z_k$  bei der Unterkühlung in Schritt e). Eine weitere Möglichkeit der Stabilisierung der Lösungen kann durch Zugabe von Keimstabilisatoren erreicht werden.
4. Die Zeitdauer  $\Delta t_d$  des Überführens in Schritt d) beträgt maximal 7 min, vorzugsweise maximal 3 min, noch bevorzugter maximal 1 min, insbesondere maximal 0.5 min, am bevorzugtesten maximal 0.2 min, minimal beträgt die Zeitdauer 5sec. Kurze Überführungszeiten sind insbesondere bei hohen Temperaturen  $T_{LU}$  zur Unterdrückung von thermischem Abbau von Bedeutung.
5. Die Aufheizgeschwindigkeit  $v_d$  beim Überführen in Schritt d) beträgt mindestens 1°C/min, vorzugsweise mindestens 10°C/min, noch bevorzugter mindestens 50°C/min, insbesondere mindestens 100°C/min, am bevorzugtesten mindestens 200°C/min, maximal beträgt die Aufheizgeschwindigkeit etwa 300°C/min. Hohe Aufheizgeschwindigkeiten sind insbesondere bei hohen Konzentrationen  $C_{PN}$ , bei hohen Molekulargewichten dieser Polysaccharide, bei hoher Temperatur  $T_{LU}$  in

Schritt d) und zur Unterdrückung eines thermischen Abbaus von netzwerkfähigen Polysacchariden wichtig.

6. Die Temperatur  $T_{L1}$  Schritt e) in beträgt maximal 0.9  $T_{LU}$ , vorzugsweise maximal 130°C, noch bevorzugter maximal 100°C, insbesondere maximal 70°C, am bevorzugtesten maximal 30°C. Die minimale Temperatur liegt bei etwa 0°C. Tiefe Temperaturen  $T_{L1}$  sind zur Einstellung hoher Unterkühlungen und zur Einstellung hoher Keimzahlen von Bedeutung.
7. Die Zeitdauer  $\Delta t_e$  des Überführens in Schritt e) beträgt maximal 7 min, vorzugsweise maximal 3 min, noch bevorzugter maximal 1 min, insbesondere maximal 0.5min, am bevorzugtesten maximal 0.2 min, die kürzesten Zeiten liegen bei etwa 5sec. Kurze Zeiten sind notwendig, um hohe Unterkühlungen  $\Delta T_{LU}$  und damit hohe Keimzahlen  $Z_K$  zu erhalten, ohne dass dabei eine Netzwerkbildung oder Kristallisation der netzwerkfähigen Polysaccharide einsetzt.
8. Die Abkühlgeschwindigkeit  $v_e$  beim Überführen in Schritt e) beträgt mindestens 5°C/min, vorzugsweise mindestens 30°C/min, noch bevorzugter mindestens 70°C/min, insbesondere mindestens 110°C/min, am bevorzugtesten mindestens 200°C/min, maximal beträgt die Abkühlungsgeschwindigkeit etwa 300°C/min. Durch hohe Abkühlungsgeschwindigkeiten kann eine hohe Keimzahl im zweiten Fluid  $Z_K$  erreicht werden, ohne dass dabei eine Netzwerkbildung oder Kristallisation der netzwerkfähigen Polysaccharide einsetzt.
9. Der pH in den Schritten d) und e) liegt für Stärke im Bereich 5 – 12, vorzugsweise im Bereich 6 -12, noch bevorzugter im Bereich 7 bis 12. Ein erhöhter pH erleichtert die Löslichkeit von netzwerkfähigem Stärke. Gegebenenfalls wird der pH der Gesamtmasse in Schritt g) durch Zugabe einer Säure oder Base auf den gewünschten Wert, vorzugsweise auf pH 6 - 8 eingestellt.
10. Die Schergeschwindigkeit  $G_d$  in den Schritten d) und/oder e) und f) beträgt mindestens 10/s, vorzugsweise mindestens 100/s, noch bevorzugter mindestens 1000/s, insbesondere mindestens 10'000/s, am bevorzugtesten mindestens

50'000/s. Maximale Schergeschwindigkeiten liegen bei rund 100'000/s. Durch hohe Schergeschwindigkeiten kann in Schritt d) die Löslichkeit insbesondere von netzwerkfähigen Polysacchariden mit hohem Molekulargewicht deutlich verbessert werden und können somit höhere Konzentrationen  $C_{PN}$  verarbeitet werden. In Schritt e) verhindern hohe Schergeschwindigkeiten eine vorzeitige Netzwerkbildung.

Die verschiedenen Parameter des Lösungs- und Unterkühlungsvorgangs werden entsprechend den vorstehenden Angaben dahingehend optimiert, um bei hohen Konzentrationen  $C_{PN}$ , hohen Temperaturen  $T_{LU}$  und geringfügigem thermischem Abbau stabile Lösungen zu erhalten, die zu tiefen Temperaturen unterkühlt werden können, dabei hohe Keimzahlen  $Z_K$  entwickeln, dabei jedoch weder auskristallisieren noch Netzwerkbildung zeigen. Dies ist eine Voraussetzung, um nach erfolgter Mischung mit vorliegenden Polysacchariden Netzwerke mit hohen Netzwerkdichten und Festigkeiten zu erhalten.

Entsprechend den obigen Bedingungen 1 bis 10 behandelte netzwerkfähige Polysaccharide werden anschliessend mit vorliegenden Polysacchariden gemischt, um Netzwerke zu erhalten, wobei sowohl netzwerkfähige Polysaccharide als auch vorliegende Polysaccharide einen Beitrag zum entstehenden Netzwerk leisten. Andererseits ergeben die nach den Bedingungen 1 bis 10 behandelten netzwerkfähigen Polysaccharide auch ohne nachfolgende Mischung bereits neuartige Netzwerke oder Gele, welche sich für bestimmte Anwendungen eignen und dabei neue Produkteigenschaften ermöglichen.

Nachdem ein netzwerkfähiges Polysaccharid oder eine Mischung von Polysacchariden entsprechend obigen Bedingungen gelöst und gegebenenfalls unterkühlt worden sind, können sie direkt mit vorliegenden Polysacchariden gemischt werden oder aber zwei oder mehrere Lösungen werden zuerst zusammengeführt, gemischt und dann vorliegenden Polysacchariden zugeführt. Es ist in bestimmten Fällen auch möglich, aufbereitete Polysaccharide in jeweils verschiedene erste Fluide von vorliegenden Stärken einzumischen und diese Mischungen dann zu einer Gesamtmasse zu vereinigen.

## 2. Mischen von vorliegenden Polysacchariden mit netzwerkfähigen Polysacchariden

Insbesondere um einphasige Gele zu erhalten, ist eine molekulardisperse Mischung von vorliegenden Polysacchariden und netzwerkfähigen Polysacchariden eine wesentliche Voraussetzung. Solche Mischungen können durch Anwendung von Scherung und hohen Schergeschwindigkeiten erhalten werden. Ist eine molekulardisperse oder nahezu molekulardisperse Mischung eingestellt worden, kann eine Phasenseparation durch die kinetische Kontrolle des Prozesses eingeschränkt oder ganz verhindert werden. Dies bedeutet eine entsprechende Kontrolle der Abkühlungsgeschwindigkeit, wobei der einphasige thermodynamisch metastabile Zustand eingefroren werden kann.

1. Der Weichmachergehalt  $WM_1$  in Gew.% der vorliegenden Polysaccharide in Schritt c) vor dem Zuführen der netzwerkfähigen Polysaccharide beträgt 5% - 90%, vorzugsweise 5% - 70%, noch bevorzugter 5% - 60%, insbesondere 5% - 50%, am bevorzugtesten 5% - 45%.
2. Der durchschnittliche Verzweigungsgrad  $Q_b$  der Polysaccharid-Mischung in Schritt g) liegt infolge der Mischung mit meist deutlich stärker verzweigten vorliegenden Polysacchariden üblicherweise höher als der durchschnittliche Verzweigungsgrad der eingesetzten netzwerkfähigen Polysaccharide,  $Q_b$  ist kleiner als 0.05, vorzugsweise kleiner 0.02, noch bevorzugter kleiner als 0.006, insbesondere kleiner als 0.003, am bevorzugtesten kleiner als 0.001.
3. Weichmachergehalt  $WM_2$  in Gew.% unmittelbar nach Schritt g) ist kleiner als 80%, vorzugsweise kleiner als 60%, noch bevorzugter kleiner als 50%, insbesondere kleiner als 40%, am bevorzugtesten kleiner als 30%. Der minimale Weichmachergehalt  $WM_2$  liegt bei 10%.
4. Die Schergeschwindigkeit  $G_g$  beim Mischen von erstem Fluid mit zweitem Fluid beträgt mindestens 10/s, vorzugsweise mindestens 100/s, noch bevorzugter mindestens 1000/s, insbesondere mindestens 10'000/s, am bevorzugtesten mindestens 50'000/s. Die maximale Schergeschwindigkeit liegt bei etwa 100'000/s. Durch hohe Schergeschwindigkeiten wird bevorzugt eine molekulardisperse Mi-

schung der Fluide erreicht, was für hohe resultierende Netzwerkichten  $N_0/V_0$  und insbesondere für einphasige Netzwerke eine Voraussetzung ist. Außerdem wird durch hohe Schergeschwindigkeiten  $G_g$  eine grosse Zahl von möglichst kleinen die Netzwerkelemente bildenden Kristalliten erhalten.

5. Zusätzlich kann die Netzwerkichte nach erfolgter Netzwerkbildung in der Mischung durch geeignete Fremdnukleierungsmittel erhöht werden. Die Anzahl der bei der Netzwerkbildung wirksamen Keime  $Z$  ist dann gegeben durch  $Z = Z_K + Z_N$ , wobei  $Z_K$  die Zahl der Keime im zweiten Fluid und  $Z_N$  die Zahl der Fremdkeime ist.
6. Die Konzentration  $C_{PNM}$  der entsprechend den Schritten d) bis f) verarbeiteten netzwerkfähigen Polysaccharide in der Mischung von Schritt g) in Gew.% beträgt 1% - 95%, vorzugsweise 2% - 70%, noch bevorzugter 3% bis 50%, insbesondere 3% bis 30%, am bevorzugtesten 3% - 25%. Durch Anwendung hoher Konzentrationen  $C_{PN}$  von netzwerkfähigen Stärken im zweiten und dritten Fluid können nach erfolgter Mischung mit vorliegenden Polysacchariden entsprechend hohe Konzentrationen  $C_{PNM}$  von netzwerkfähigen Polysacchariden in der Mischung erhalten werden, wodurch sich hohe Netzwerkichten  $N_0/V_0$  und damit hohe Festigkeiten des Netzwerks einstellen lassen.

In mindestens einem der Schritte a) bis g) kann mindestens ein Weichmacher mindestens teilweise aus dem Prozess entfernt werden, dies ist insbesondere bei Schritt g) wichtig, da durch die Reduktion des Weichmachergehalts die Phasenseparation unterdrückt werden kann, indem die Mobilität der Moleküle eingeschränkt wird.

Um neue Polysaccharid-Netzwerke zu erhalten, wird beispielsweise mit einem thermoplastischen Verfahren vorliegenden Polysacchariden mit Weichmachergehalt  $WM_1$ , vorzugsweise in einem plastifizierten Zustand (erstes Fluid) sich befindend, bei einer Temperatur  $T_1 > T_g$  ein zweites oder drittes, netzwerkfähige Polysaccharide enthaltendes Fluid im ersten Fluid dispergiert, vorzugsweise molekulardispers gemischt.

Die Lösung der netzwerkfähigen Polysaccharide, d.h. das zweite oder dritte Fluid wird mit der Temperatur  $T_{L1}$  ( $T_{L1} \geq T_{LM}$ ) und der Keimzahl  $Z_K$  zu vorliegenden Polysacchariden im Schritt f) bei  $T_1 > T_g$  zudosiert, beispielsweise durch Einspritzung in ein kontinuierlich arbeitendes Mischaggregat, beziehungsweise im ersten Fluid gelöst, wobei  $T_{L1}$  grösser, gleichgross oder im Hinblick auf eine hohe Keimzahl  $Z_K$  auch unterhalb  $T_1$  liegen kann. In Spezialfällen kann der Weichmacher für das vorliegende Polysaccharid auch nach der Einspritzung des netzwerkfähigen Polysaccharide enthaltenden Fluids zugegeben werden. Durch die Zudosierung der Lösung steigt der Weichmachergehalt der Mischung auf  $WM_2$ , denn üblicherweise ist  $WM_1 < 1 - C_{PN}$ . Ist das zweite oder dritte Fluid genügend dispergiert, wird der Stabilisator dadurch inaktiviert, denn durch den Mischvorgang sinkt die Konzentration  $C_{StaM}$  des Stabilisators in der Mischung gegenüber der Konzentration  $C_{Sta}$  des Stabilisators in der Lösung, doch die zuvor entstandenen Keime bleiben bei geeigneter Prozessführung erhalten. Durch Zudosierung von weiterem Weichmacher oder durch Entfernen von Weichmacher mittels Entgasungstechnik während oder nach dem Mischvorgang weist die Mischung von erstem und zweitem oder drittem Fluid am Ende des Mischvorgangs den Weichmachergehalt  $WM_3$  auf, der üblicherweise dem Weichmachergehalt  $WM_0$  entspricht, der bei der Netzwerkbildung nach erfolgter Formgebung gegenwärtig ist.

Die Temperatur der Mischung  $T_M$ , ändert sich während des Mischvorgangs abhängig vom Weichmachergehalt und von verfahrenspezifischen Parametern. Am Ende des Mischvorgangs liegt die Temperatur der Mischung bei  $T_3$ . In den meisten Fällen wird so verfahren, dass während der Verarbeitung der Mischung keine Netzwerkbildung stattfindet, weil dann ein sich entwickelndes Netzwerk geschädigt würde, d.h. die Temperatur  $T_K$ , da die Netzwerkbildung einsetzt, soll vor der Formgebung nicht oder höchstens kurzzeitig unterschritten werden ( $T_M > T_K$ ).

Dies kann durch eine geeignete Wahl der Parameter  $WM_1$ ,  $WM_2$ ,  $WM_3$ , der Konzentration der gelösten netzwerkfähigen Polysaccharide  $C_{PNM}$  in der Mischung, durch die Überhitzung bei  $T_0$ , die Unterkühlung  $\Delta T_{LU}$  und die Keimstabilisatorkonzentration  $C_{Sta}$  wodurch die Keimzahl  $Z_K$  im dritten Fluid gegeben ist, durch die Zahl  $Z_N$  der Fremdkeime in der Mischung, sowie durch die Kontrolle der Temperaturen  $T_1$  und  $T_M$  und des Drucks während der Verarbeitung erreicht werden. Die Unterdrückung der Netzwerk-

bildung ist insbesondere bei der Anwendung von hohen Konzentrationen  $C_{PNM}$  und bei mittleren bis hohen Weichmachergehalten von Bedeutung. Bei tiefen Weichmachergehalten ist die Unterdrückung der vorzeitigen Netzwerkbildung während der Verarbeitung weniger problematisch, weil die Mobilität der netzwerkfähigen Polysaccharide dann stark eingeschränkt ist.

In gewissen Fällen allerdings wird eine Netzwerkbildung, insbesondere eine partielle Netzwerkbildung vor der endgültigen Formgebung angestrebt, z.B. dann, wenn die Mischung zu Fasern geformt werden soll. Eine partielle Netzwerkbildung ermöglicht dann besonders hohe Orientierungen und entsprechend hohe Festigkeiten der Fasern beim Gel-Spinnverfahren, wobei das Netzwerk im Schritt h1) und/ oder h2) gereckt wird.

Die Schritte a) bis h), beziehungsweise a) bis h1) und a) bis h2) werden vorzugsweise zumindest in Teilbereichen kontinuierlich durchgeführt, wobei die geeignete Verfahrenszone der Prozessraum mindestens eines Mischers ist und die Schritte a) bis h) kontinuierlich in aufeinanderfolgenden Abschnitten des mindestens einen Mischers und die Schritte h1) und h) in einer dem mindestens einen Mischer nachgeschalteten Formgebungseinheit stattfinden. Der mindestens eine Mischer kann ein Einschnecken- oder ein Zweischnecken- oder ein Mehrschnecken- oder ein Ringextruder oder ein Kokneter oder ein statischer Mischer oder ein Ystral Mischer oder eine Rührwerksgelzmühle oder eine andere bezüglich Temperatur, Druck und Scherung regelbare Verfahrensstrecke sein.

### 3. Formgebung und Netzwerkbildung

Nachdem die Dispergierung der netzwerkfähigen Polysaccharide im ersten Fluid stattgefunden hat, die Zuschlagstoffe eingemischt sind und der Weichmachergehalt WM<sub>3</sub> eingestellt ist, die Mischung die Temperatur T<sub>3</sub> erreicht hat und der Formgebung zugeführt worden ist, setzt die zu diesem Zeitpunkt erwünschte Netzwerkbildung beim nachfolgenden kontrollierten Abkühlvorgang ein. Für die Formgebung können die in der Kunststofftechnik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

Bei tiefen Weichmachergehalten, die insbesondere für die Herstellung von hochfesten Polysaccharid-Gelen notwendig sind, ist die Mobilität der netzwerkfähigen Polysaccharide so sehr eingeschränkt, dass die Netzwerkbildung beim an die Formgebung anschliessenden Abkühlvorgang nicht mehr oder nur noch zu einem geringen Teil stattfinden kann. Die Mischung liegt dann bei Raumtemperatur in einem thermodynamisch metastabilen eingefrorenen Zustand vor und infolgedessen ist das dreidimensionale Netzwerk nur geringfügig ausgebildet. Durch die aus der Kombination von Überhitzung und Unterkühlung resultierenden Keime im dritten fluiden Zustand und mittels weiterer Fremdnukleierungsmittel, kann die Grenze des tiefsten Weichmachergehalts  $WM_0$ , bei dem die Netzwerkbildung noch stattfinden kann, zu tieferen Werten hin gesenkt werden. Mittels einer auf die Formgebung folgenden geeigneten Wärmebehandlung können daher auch Mischungen mit tiefen Weichmachergehalten ein voll entwickeltes Netzwerk ausbilden, das sich durch sehr kleine Kristallite, welche die Vernetzungspunkte des Netzwerks bei hoher Netzwerkdichte bilden, auszeichnet und zu transparenten Filmen führt. Zur Unterstützung der Netzwerkbildung bei tiefen Weichmachergehalten  $WM_0$  ist der Einsatz von Ultraschallwellen vorteilhaft.

Von besonderer Bedeutung sind Überhitzung und Unterkühlung und/oder der Einsatz von Fremdnukleierungsmitteln auch dann, wenn die Mischungen durch Spritzguss zu Formkörpern geformt werden. Für ein profitables Verfahren müssen die Abkühlzeiten der Formkörper möglichst kurz sein.

Hochfeste Gele mit tiefen Weichmachergehalten  $WM_0$  sind selbst im gequollenen Zustand praktisch transparent, weil die Grösse der Kristallite unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt und die Kristallite das Licht deshalb nicht zu streuen vermögen. Dies ist ein Indiz dafür, dass es durch die getroffenen Massnahmen gelungen ist, die Netzwerkdichte zu erhöhen, indem die Kristallitgrösse verkleinert worden ist. Solche transparente Gele werden als einphasige Gele bezeichnet. Bei höheren Weichmachergehaltenen bilden sich grössere Kristallite aus, deren Grösse in der Grössenordnung der Wellenlänge des sichtbaren Lichts oder grösser ist, die deshalb das Licht zu streuen vermögen, also nicht transparent sind und eine milchig weisse Farbtönung aufweisen, wie dies bei herkömmlichen Gelen beobachtet werden kann.

### Weichmacher

Als Weichmacher können grundsätzlich dieselben Lösungsmittel, Weichmacher und Weichmachermischungen verwendet werden, die entsprechend dem Stand der Technik als Lösungsmittel, Weichmacher und Weichmachermischungen für die entsprechenden Polysaccharide und Hydrokolloid-Polysaccharide eingesetzt werden, bevorzugt werden sie aus folgender Gruppe ausgewählt:

Wasser; Glycerin; Glycerinethoxylat; Polyglycerine; Di-, bis Decaglycerine; Polyglycerinmonoethoxylate; Reaktionsprodukte von Glucose mit Ethylenoxid; Glucosemonoethoxylat; Glucoside; Butylglucosid; Aphamethylglucosid; Maltose, Glucotri- und höhere Glucopolysaccharide, Mono- und Oligosaccharid-Sirupe; Alkohole; Polyalkohole; Butanol; Erythritol; Pentaerythritol; Triethylolpropan; Trimethylolpropan; Triethylolpropanmonoethoxylat; Propandiole; Butandiole; Pentandiole; Hexandiole; Hexantriole; Polyvinylalkohole mit 3 bis 20 Monomereinheiten; ganz oder teilweise zu Polyvinylalkoholen hydrolysierte Polyvinylacetate; Trihydroxymethylaminomethane; Aminoalkohole; Fettalkohole; Amine; Hydroxyalkydamin; Ethylendiamin; Amide; Esteramide; Formamid; Säureamide; Sulfoxide; DMSO; quaternäre Ammonium-Verbindungen; Glycol, Ethylenglycol; Ethylendiglycol; Ethylentriflycol; Propylenglycol; Propylendiglycol; Propylentriflycol; Neopentylglycol; Polyethylenglykole; Polypropylenglycol; Polyglycole; Pyrrolidone; 2-Pyrrolidon oder 1-Methyl-2-Pyrrolidon; Caprolactan; Polycaprolactan; Sorbitol; Sorbitolacetat; Sorbitoldiacetat; Sorbitolmonoethoxylat; Sorbitoldipropoxylat; Sorbitoldiethoxylat; Sorbitolhexaethoxylat; Salze von Carboxymethylsorbitol; Aminosorbitol; Maltitol; Mannitol; Mannitolmonoacetat; Mannitolmonoethoxylat; Xylitol; Arabitol; Adonitol; Iditol; Galactitol; Allitol; Säuren; Carboxylsäuren; Ameisensäure; Essigsäure; Bernsteinsäure; Bernsteinsäureanhydrid; Adipinsäure; Milchsäure; Weinsäure; Citronensäure; Apfelsäure; Hydroxybuttersäure; Maleinsäure; Fettsäuren; Dimethylsulfoxid; Harnstoff; chemisch veränderte, insbesondere durch Veresterung erhaltenen Elemente dieser Gruppe; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

Weichmacher oder Weichmachermischungen werden üblicherweise den vorliegenden Polysacchariden in Schritt b) und den netzwerkfähigen Polysacchariden in Schritt d) zugeführt, zusätzlicher Weichmacher kann ausserdem auch in mindestens einem der

Schritte a), c), e) f), g) oder h) dem Verfahren zugeführt werde. Die Zuführung von Weichmacher in Schritt b) kann entfallen, wobei dann der Schritt c) ebenfalls entfällt und das entsprechende vorliegende Polysaccharid in Schritt g) gleichzeitig mit dem Mischen zu der Gesamtmasse in ein Fluid überführt, beziehungsweise plastifiziert wird.

Weichmacher kann gegebenenfalls in mindestens einem der Schritte aus dem Verfahren entfernt werden, beispielsweise durch Entgasungstechniken, insbesondere in mindestens einem der Schritte g), h), h1) und h2). Dies ist für die Herstellung von Netzwerken mit niedrigem Weichmachergehalt  $WM_0$  von Bedeutung.

### Zusätze

#### 1. Fremdnukleierungsmittel

Fremdnukleierungsmittel können insbesondere bei tiefen Weichmachergehalten  $WM_0$  in mindestens einem der Schritte a) bis g) dem Prozess zugeführt werden, um die Netzwerkbildung unter erschwerten Bedingungen zu erleichtern und die Netzwerkdicke zu erhöhen. Sie werden aus folgender Gruppe ausgewählt:

Nanopartikel; Nanopartikel von Mono-, Oligo- und Polysacchariden; mikrokristalline Cellulose; oberflächenbehandelte mikrokristalline Zellulose; Polysaccharid-Mikrokristallite; Stärke-Mikrokristallite; mineralische Mikro- und Nanokristallite wie beispielsweise Bornitrid, Sorbitol-Derivate, insbesondere 3,4-dimethyl-dibenzyliden-Sorbitol; Titanoxid; Calciumcarbonat; Nanoclays; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

#### 2. Keimstabilisatoren

Keimstabilisatoren können der Mischung der netzwerkfähigen Polysaccharide in mindestens einem der Schritte d) bis f) zugeführt werden, um insbesondere bei hochkonzentrierten Fluiden netzwerkfähiger Poysaccharide das Kristallitwachstum zu unterdrücken und somit bei der Unterkühlung eine hohe Kristallit-Keimzahl zu erhalten, was für

die Netzwerkbildung bei tiefen Weichmachergehalten  $WM_0$  nach dem Mischen mit dem Fluid der vorliegenden Polysaccharide von Bedeutung ist. Im Allgemeinen werden als Keimstabilisatoren stark verzweigte Polysaccharide verwendet, welche keine Gelbildung zeigen oder erst nach Tagen oder Wochen nur sehr schwache Gele bilden. Beispiele sind Glycogen, Amylopektin oder Agaropektin. Vorzugsweise werden Amylopektine mit einem Blue-Value von kleiner als 0.08 und/oder mit einer Iod-Affinität von kleiner als 0.7g/100g eingesetzt.

### 3. Additive

Additive können in mindestens einem der Schritte a) bis g) zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit, zur Beeinflussung der Netzwerkbildung und zur Modifikation der Produkteigenschaften mit Anteilen in Gew.% von 0.01% bis 10%, vorzugsweise von 0.02% bis 7%, noch bevorzugter von 0.03% bis 5% zugeführt werden. Unter anderem können Additive und Hilfstoffe, welche bei der Herstellung von Thermoplastischer Stärke dem Stand der Technik entsprechen, auch für Polysaccharid-Netzwerke eingesetzt werden. Additive werden insbesondere aus folgender Gruppe von Stoffen ausgewählt:

Lebensmitteladditive, insbesondere Antioxidantien und Lebensmittel-Stabilisatoren; Glycerinderivate; Mono-, Di- und Triglyceride und deren Stearate; Glycerinmonostearat; Mono-, Di-, oder Triglyceride von Speisefettsäuren; Polyglycerinester, insbesondere der Speisefettsäuren; Polyethylen-glycole; Polyethylenglycolester, insbesondere der Speisefettsäuren; Lecithine; nichtionische und ionische Netzmittel und Tenside; Emulgatoren; Komplexbildner; Amylose-Komplexbildner; Na-2-stearoyl-Lactat; aliphatische Alkohole; Fettsäuren, insbesondere Stearinsäuren, aliphatische und aromatische Ester; Pyridin; Zucker; Zuckerester, insbesondere Zuckerester der Speisefettsäuren; Fette; Fettsäurenester; Wachse, insbesondere vegetarische Wachse wie Carnauba-Wachs, Candelillawachs, Japanwachs, Ouricurywachs, Gagelstrauchwachs, Jojobawachs; Polyolefinwachse; Naturharze; Schellack; Chitin; Kollagen; Casein; Mono- und Oligosaccharide; Dextrane; Proteine; Peptide; Polypeptide, insbesondere pflanzliche Polypeptide; Cellulose, Cellulosederivate, insbesondere hydroxypropylierte Cellulose; Hydrocolloide, insbesondere Alginate, Carrageenane, Galactomannane, Glucomanna-

ne; Farbstoffe; als Lebensmittel verwendbare Stoffe; Aromastoffe; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

#### 4. Füllstoffe

Füllstoffe können in mindestens einem der Schritte a) bis g), zugeführt werden, um Eigenschaften des Werkstoffs zu modifizieren und/oder die spezifischen Rohstoffkosten per Kilogramm zu reduzieren. Allgemein kommen Füllstoffe in Frage, welche entsprechend dem Stand der Technik in der Kunststoff- und Biokunststofftechnik eingesetzt werden, insbesondere werden sie werden aus folgender Gruppe ausgewählt:

Mineralien, insbesondere Titandioxid, Talkum, Clays; Holzmehl; Lignin; Fasern, insbesondere Naturfasern wie Baumwolle, Hanffasern, Flachs, Ramie, Jutefasern; Russ; Glas; Glasfasern; Clays; native Stärke; inhibierte Stärke; vernetzte Stärke; Stärke mit einem Amylose-Gehalt von mehr als 40%; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

#### 5. Polymere

Polymere können dem Verfahren in mindestens einem der Schritte a) bis c), f) und g) oder nach g) und vor h) zugesetzt werden, um Mischungen oder Blends von Polysaccharid-Netzwerken mit diesen Polymeren zu erhalten, wodurch die Eigenschaften der Netzwerke für bestimmte Anwendungen modifiziert und/oder verbessert werden können. Der Anteil der Polymere in Gew.% beträgt 5% - 95%, vorzugsweise 10% - 80%, noch bevorzugter 15% - 75%, am bevorzugtesten 20% - 70%. Dabei kann das Polysaccharid-Netzwerk sowohl als Matrix als auch als in der Polymer-Matrix dispergierte Phase vorliegen. Besonders geeignete Polymere sind biologisch abbaubare Polymere, jedoch kommen auch nicht biologisch abbaubare Polymere in Frage. Die Polymere werden bevorzugt aus folgender Gruppe ausgewählt:

Homo- oder Copolymere von aliphatischen Hydroxsäuren; aliphatische Polyester von Bicarboxylsäuren und aliphatischen Diolen, deren Laktone und Laktide, insbesondere Polyepsiloncaprolacton, Polyvinylacetate, Polyhydroxybutyrat, Polyhydroxybutyratvalerat, Polymilchsäure; Polyvinylalkohole, mit Acrylaten oder Methylacrylaten oder An-

hydriden modifiziert, dessen Copolymere mit Vinylacetat, Ethyloxazolin oder Vinylpyridin, und teilweise veresterte; Polyvinylacetate und teilhydrolysierte; Ethylen/Vinylalkohol Copolymere und modifizierte Formen davon, beispielsweise mit modifizierten Endgruppen, insbesondere mit Fettsäure-Endgruppen; Cellulose; Celluloseacetate und Cellulosenitrate, regenerierte Cellulose, Alkylcellulose, Carboxymethylcellulose, Cellulosepropionat, Cellulosebutyrat; Ethylen/Acrylsäure Copolymer; Polyethylen, dessen Vinyl-Copolymere, Polypropylen; Polyether, insbesondere Polyoxymethylene, Polyoxyethylen, Polyoxypropylen, Polyphenylenoxid; Polyamid; Polyacrylonitrile; Polyurethane; Polyester/Polyurethan Copolymere; Polyester/Polyamid Copolymere; Polyglycolide; hydrophile Polymere, insbesondere Polyvinylpyrrolidon, Polyoxazoline; Gelatine; Proteine, insbesondere Zein, Gluten, Casein Protein; Schellak; Chitin; Chitosan; Elastomere, insbesondere Naturkautschuk, Latex; Elemente dieser Gruppe, die Anhydrid-, insbesondere Maleinsäureanhydridgruppen enthalten und daher als Phasenvermittler eingesetzt werden können; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

## 6. Treibmittel

Treibmittel können dem Verfahren in mindestens einem der Schritte a) bis g), zugeführt werden, um geschäumte Produkte zu erhalten, wobei es sich dabei sowohl um geschäumte Polysaccharid-Netzwerke, als auch um geschäumte Polysaccharid-Polymer Blends handeln kann. Als Treibmittel können dem Stand der Technik entsprechende Treibmittel für Polymerschäume verwendet werden, bevorzugt werden sie aus folgender Gruppe ausgewählt:

Physikalische Treibmittel wie CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, n-Pantan, Wasser, wasserbindende Materialien wie Fasern von Ramie, Flachs, Hanf, Jute, Sisal, Baumwolle, Cellulose, wasserbindende Materialien wie Lehm, Silicagel, Gele, Sephadex, Zeolithe; chemische Treibmittel, insbesondere Azodikarbonid, OBSH (p,p-oxybisbenzolsulfonylhydrazide), TSSC (p-Toluolsulfonylsemicarbazide, THT (Trihydrazintriazid), Peroxide, Natriumbikarbonat; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

## 7. Spezifische Zusatzstoffe

Für spezifische Anwendungen kommt eine grosse Palette von Zusatzstoffen in Frage. Sie können für spezifische Anwendungen von Stärke-Gelen aus den verschiedensten Werkstoff- oder Stoffklassen ausgewählt werden. Es können spezifische Zusatzstoffe eingesetzt werden, die sich während dem Verfahren inert verhalten, so können beispielsweise magnetisierbare Partikel zugemischt und vor der Netzwerkbildung durch Magnetfelder ausgerichtet werden, um danach in erwünschter Orientierung fixiert zu bleiben, oder spezifische Zusatzstoffe, die sich beim Gebrauch der Netzwerke verändern, nach einer einstellbaren Zeit oder unter Einwirkung eines auslösenden Faktors, oder spezifische Zusatzstoffe die sich während dem Verfahren verändern, ausgelöst beispielsweise durch Temperatur oder Druck, durch Einwirkung chemischer Stoffe, mechanischer Wellen, elektromagnetischer Felder und Wellen, insbesondere durch stehende Wellen, durch Bestrahlung wie Elektronenbeschuss, insbesondere durch Einwirkung von Laserstrahlung oder fokussierter Wellen, oder spezifische Zusatzstoffe oder Kombinationen von inerten oder sich während dem Verfahren verändernden Zusatzstoffen, die zusammen mit den genannten oder weiteren Einwirkungsmöglichkeiten oder Kombinationen dieser Einwirkungsmöglichkeiten eine gezielte dreidimensionale Modulation oder ein dreidimensionales Muster der Netzwerkeigenschaften erzeugen, die Netzwerkeigenschaften innerhalb eines Formkörpers ortsabhängig einstellen lassen, sodass z.B. Schichten oder anders definierte Bereiche unterschiedlicher Netzwerkeigenschaften entstehen, insbesondere es ermöglichen, dass definierte Zonen von sich voneinander unterscheidenden Netzwerkeigenschaften entstehen, die das Spektrum von hohen oder höchsten Netzwerktdichten bis hin zu niederen oder verschwindenden Netzwerktdichten zulassen, oder insbesonderst es ermöglichen, dass definierte Hohlräume oder Hohlraumsysteme entstehen, sodass beispielsweise ein dreidimensionales Abbild eines Organs entsteht, worauf sich Stammzellen kultivieren lassen, die während der Formkörper durch gesteuerte Prozesse allmählich verschwindet, zu einem bezüglich der Form und immunologischer Eigenart massgeschneiderten implantierbaren lebendigen Organ heranwachsen.

## 8. Spezielle Zusätze

Durch spezielle Zusätze von gummiartigen Stoffen, insbesondere von Hydrokolloiden, kann die Zähigkeit der Gele massiv verbessert werden, indem der als eine separate Phase in der Polysaccharid-Matrix vorliegende spezielle Zusatz Spannungsspitzen auffangen kann. Die speziellen Zusätze werden vorzugsweise aus der folgenden Gruppe ausgewählt:

Galactomannane, wie Guar-Gummi oder Johannisbrotkernmehl; Pectine, insbesondere Rhamnogalakturonane und Protopektine; Dextrane; Xanthan; Zymosan; Hydrokolloide aus Meeresalgen, wie Alginate, Agar-Agar, Agarose, Carrageen und Carrageenane; Furcellaran; Hydrokolloide aus Flechten, wie Lichenine und Isolichenine, oder Hydrokolloide als Exsudate aus Hölzern, wie Tragant (*Astragalus Gummi*), Karaya-Gummi, Gummi arabicum, Kutira-Gummi; Inulin; Latex; Chitin; Chitosan; Kollagen; Casein; Mischungen von Elementen dieser Gruppe.

Um optimale Ergebnisse zu erhalten, ist eine möglichst feine Verteilung dieser Phase in der Matrix entscheidend. Bei gleichem Anteil an speziellem Zusatz ist der Gewinn an Zähigkeit entscheidend von dessen Verteilung in der Matrix und der Partikelgrösse abhängig. Dies wird einerseits ermöglicht, indem der spezielle Zusatz als möglichst feines Pulver vorbereitet wird, andererseits indem dieser Zusatz vorgängig gequollen wird und dann zu der vorliegenden Stärke im nativen Zustand bei geringem Weichmachergehalt zugegeben wird. Durch die bei der Mischung wirkenden Scherkräfte werden die gequollenen weichen Partikel des speziellen Zusatzes durch die harten nativen Stärkekörner fragmentiert und gemahlen, sodass sich eine entsprechend fein verteilte Phase der speziellen Zusätze erhalten lässt.

Die Bedingungen der Zumischung der speziellen Zusätze zur Einstellung einer hoch-dispersen Phase der speziellen Zusätze sind:

- A. Die speziellen Zusätze weisen einen Weichmachergehalt in Gew.% im Zeitpunkt der Zuführung von 5% - 90%, vorzugsweise von 11% - 90%, noch bevorzugter von 18% - 90%, insbesondere von 26% - 90%, am bevorzugtesten von 33% -

90% auf. Bevorzugt wird Wasser als Weichmacher beziehungsweise Quellmittel verwendet.

- B. Der Mittelwert der Partikelgrößenverteilung der speziellen Zusätze bei 5% bis 20% Wassergehalt liegt im Bereich 150µm – 0.1µm, vorzugsweise im Bereich 100µm – 0.1µm, noch bevorzugter im Bereich 50µm – 0.1µm, insbesondere im Bereich 10µm – 0.1µm, am bevorzugtesten im Bereich 5 µm – 0.1µm.
- C. Die speziellen Zusätze werden zu vorliegenden Polysacchariden im nativen, pre-gelatinisierten, teilweise oder ganz plastifizierten Zustand in mindestens einem der Schritte a) bis c) zugegeben, vorzugsweise im Schritt a), während der Weichmachergehalt der vorliegenden Polysaccharide in Gew.% zu diesem Zeitpunkt im Bereich 1% - 50%, vorzugsweise im Bereich 1% - 30%, noch bevorzugter im Bereich 1% - 20%, insbesondere im Bereich 1% - 15%, am bevorzugtesten im Bereich 1% - 12% liegt.

Durch optimale Verfahrensweise kann ein spezieller Zusatz als hochdisperse Phase in der Matrix dispergiert werden, wobei die mittlere Grösse dieser Phase im Bereich 50µm – 0.07µm, vorzugsweise im Bereich 20µm – 0.07µm, noch bevorzugter im Bereich 7µm – 0.07µm, insbesondere im Bereich 3µm – 0.07µm, am bevorzugtesten im Bereich 1µm – 0.07µm liegt.

Das Zumischen der speziellen Zusätze unter den angegebenen Bedingungen ist neben der Herstellung von schlagzähnen Polysaccharid-Netzwerken auch für die Herstellung von Thermoplastischer Stärke (TPS) mit verbesserter Zähigkeit vorteilhaft, wodurch die Eigenschaften von TPS für verschiedene Anwendungen verbessert werden und sich daher deren Anwendungsmöglichkeiten verbessern lassen.

#### Strukturtyp von Stärke-Netzwerken

Durch geeignete Prozessführung kann erreicht werden, dass die sich bildenden Kristallite bei Raumtemperatur bevorzugt eine A-Struktur aufweisen. Dieser Strukturtyp zeigt gegenüber dem bei Raumtemperatur stabilen B-Strukturtyp bei gleicher Luft-

feuchtigkeit eine massiv reduzierte Wasseraufnahme, wodurch sich ein günstigeres Sorptionsverhalten ergibt. Der bei Raumtemperatur metastabile A-Strukturtyp kann durch kinetische Kontrolle eingefroren und so auch bei Raumtemperatur erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung des A-Strukturtyps ist gegeben durch eine Wärmebehandlung, wobei der B-Strukturtyp in den gewünschten A-Strukturtyp umgewandelt wird. Die notwendige Temperatur, die nur kurzzeitig angewendet werden muss, liegt oberhalb von 100°C.

### Parameter

$T_{L0}$	Minimale Temperatur, bei der sich die netzwerkfähigen Polysaccharide lösen
$T_{LR}$	Temperatur der Rekristallisation der netzwerkfähigen Polysaccharide im thermodynamischen Gleichgewicht nach dem Lösen bei $T_{L0}$
$T_{LU}$	Überhitzungstemperatur $T_{LU} > T_{L0}$
$T_{LM}$	Temperatur, bei der der metastabile Zustand des unterdrückten Keimwachstums für 10 Sekunden aufrechterhalten werden kann
$\Delta T_{LU}$	Unterkühlung $\Delta T_{LU} = T_{LR} - T_{LM}$
$T_{L1}$	Temperatur der Lösung beim Einmischen des zweiten oder dritten Fluids in das erste Fluid, $T_{LM} < T_{L1} < T_{LU}$ , insbesondere $T_{LM} < = T_{L1} < T_{LR}$
$T_1$	Temperatur des ersten Fluids vor der Zuführung des zweiten oder dritten Fluids
$T_M$	Temperatur während des Mischvorgangs
$T_3$	Temperatur am Ende des Mischvorgangs
$T_K$	Temperatur zu Beginn der Netzwerkbildung
$\Delta t_d$	Zeitdauer des Ueberführens in Schritt d)
$\Delta t_e$	Zeitdauer des Ueberführens in Schritt e)
$v_d$	Aufheizgeschwindigkeit in Schritt d)
$v_e$	Aufheizgeschwindigkeit in Schritt e)
$Z_K$	Anzahl der Keime im dritten Fluid bei $T_{L1}$
$Z_N$	Zahl der Fremdkeime in der Mischung von erstem und zweitem oder dritten Fluid
$Z$	Zahl der bei der Netzwerkbildung aktiven Keime
$C_{PN}$	Konzentration der netzwerkfähigen Polysaccharide im zweiten oder dritten Fluid
$C_{PNM}$	Konzentration der netzwerkfähigen Polysaccharide in der Mischung
$C_{Sta}$	Konzentration des Keimstabilisators im ersten Fluid
$C_{StaM}$	Konzentration des Keimstabilisators in der Mischung

$C_N$	Konzentration des Fremdnukleierungsmittels in der Mischung
$WM_d$	Weichmachergehalt in Schritt d)
$WM_1$	Weichmachergehalt der vorliegenden Polysaccharide zu Beginn des thermoplastischen Verfahrens
$WM_2$	Weichmachergehalt der Mischung nach Zugabe des zweiten oder dritten Fluids
$WM_3$	Weichmachergehalt am Ende des Mischvorgangs
$WM_0$	Weichmachergehalt bei der Netzwerkbildung
$W_0$	Wassergehalt bei der Netzwerkbildung
$W_1$	Wassergehalt nach Quellung eines Films mit $W_0$ in Wasser
$G_d$	Schergeschwindigkeit in Schritt d)
$G_g$	Schergeschwindigkeit in Schritt g)
$p_w(T)$	Wasserdampfdruck bei der Temperatur T
$N_0/V_0$	Netzwerkdichte nach erfolgter Netzwerkbildung
DP	Mittlerer Polymerisationsgrad
CL	Mittlere Kettenlänge (Anzahl Monomereinheiten unverzweigter Kettensegmente)
$Q_b$	Durchschnittlicher Verzweigungsgrad: Anzahl Mole der verzweigten Monomereinheiten/Anzahl Mole der gesamten Monomereinheiten (für Stärke: Anzahl Mole der verzweigten $\alpha$ -Glucan-Einheiten/Anzahl Mole der gesamten $\alpha$ -Glucan-Einheiten)
BV	Blue-Value
IA	Iod-Affinität [g/100g]
$M_w$	Gewichtsmittel der Molekulargewichtsverteilung
$T_g$	Glasumwandlungstemperatur

Die Weichmacher- und Wassergehalte beziehen sich jeweils auf vorliegende und netzwerkfähige Polysaccharide, d.h. auf Polysaccharide, welche konstituierende Bestandteile des Netzwerks sind. Ein Netzwerk enthaltend beispielsweise 10g vorliegende Stärke, 3g netzwerkfähige Stärke, 11g Wasser, 2g Glycerin, 7g Zucker und 5g eines Zusatzes weist daher einen Weichmachergehalt  $WM_0$  von  $100*(11+2)/(11+2+10+3) = 50\%$  und einen Wassergehalt von  $100*11/(11+10+3) = 45.8\%$  auf.

### Beispiele

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung nicht einschränkend aufzufassender Beispiele im Zusammenhang mit der erfindungsgemässen Herstellung von Netzwerken auf Polysaccharidbasis und deren Blends.

Es zeigen:

Fig. 1: das Quellverhalten von Stärke-Gel als Funktion des Wassergehaltes  $W_0$

Fig. 2: den Einfluss des Gehalts von netzwerkfähiger Stärke auf die Quellung

Fig. 3: die Abhängigkeit der Zug-Bruchfestigkeit vom Wassergehalt gequollener Stärke-Gele

Fig. 4: ein Beispiel für die Aufbereitung von netzfähigem Polysaccharid enthaltenden Lösungen

Fig. 5: ein Beispiel für die kontinuierliche Aufbereitung von netzwerkfähigem Polysaccharid enthaltenden Lösungen

Fig. 6: ein Beispiel für die Herstellung von Polysaccharid-Netzwerken

Fig. 7: ein Beispiel für die Herstellung von Polysaccharid-Netzwerken

## Eigenschaften

### Beispiel 1

Fig. 1 zeigt das Quellverhalten von Stärke-Gel als Funktion des Wassergehalts  $W_0$ . Die entsprechenden Stärke-Gele wurden mit dem Wassergehalt  $W_0$  hergestellt, wobei keine weiteren Weichmacher eingesetzt wurden. Als vorliegende Stärke wurde plastifizierte Kartoffelstärke verwendet, als netzwerkfähige Stärke eine entzweigte hochamylosehaltige Stärke. Nach der Herstellung des Netzwerks wurde der Wassergehalt  $W_0$  konstant gehalten. Der Wassergehalt eines Films des Netzwerks nach der Quellung (24 Stunden in Wasser) wurde ausgehend von Stärke-Gel mit diesem Wassergehalt  $W_0$  ermittelt. Der Verlauf der Kurve zeigt, dass der Wassergehalt nach der Quellung mit dem Wassergehalt  $W_0$  deutlich abnimmt, d.h. um Stärke-Gel mit reduzierter Wasseraufnahme zu erhalten, ist die Herstellung des Gels mit möglichst tiefem Wassergehalt  $W_0$  entscheidend.

### Beispiel 2

Den Messwerten von Fig. 2 liegt dieselbe Verfahrensweise und Messmethode wie bei Fig. 1 zugrunde, jedoch wurde hier der Gehalt an netzwerkfähiger Stärke variiert, um dessen Einfluss zu untersuchen. Die Resultate zeigen, dass der Wassergehalt nach der Quellung mit einer Zunahme des Gehalts an netzwerkfähiger Stärke abnimmt. Ebenso ist der Einfluss des Wassergehaltes  $W_0$  ersichtlich.

### Beispiel 3

Fig. 3 zeigt die Bruchfestigkeit von Stärke-Netzwerken als Funktion des Wassergehalts  $W_1$  (Wassergehalt nach erfolgter Quellung in Wasser). Als vorliegende Stärke wurde plastifizierte Kartoffelstärke, als netzwerkfähige Stärke eine Mischung von entzweigtem Maltodextrin und entzweigter hochamylosehaltiger Stärke eingesetzt, wobei die Komponenten vor dem Zusammenführung zur Gesamtmasse separat gelöst und unterkühlt wurden. Mit abnehmendem Wassergehalt  $W_1$  der gequollenen Netzwerke

steigt die Bruchfestigkeit deutlich an, bis auf rund 8MPa bei  $W_1 = 25\%$ . Dies ist ein erstaunliches Resultat, das durch Ausschöpfung der Möglichkeiten des erfindungsgemässen Verfahrens erhalten werden konnte. Bisherige Werkstoffe auf Basis von Thermoplastischer Stärke haben Festigkeiten in diesem Bereich, sie lösen sich jedoch in Wasser vollständig auf. Mit erfindungsgemässen Stärke-Netzwerken konnten nun selbst nach vollständiger Quellung in Wasser typische TPS-Festigkeiten erhalten werden. Hier zeigen sich die Vorteile und Möglichkeiten von Netzwerken ganz deutlich. Die unterschiedlichen Quellgrade beziehungsweise Wassergehalte  $W_1$  wurden durch eine Variation des Wassergehalts  $W_0$  der Netzwerke bei und nach der Netzwerkbildung erhalten. Tiefe Wassergehalte  $W_1$  wurden dabei durch tiefe Wassergehalte  $W_0$  erhalten.

#### Beispiel 4

Erfindungsgemäss Stärke-Netzwerke konnten wie beschrieben, mittels vorliegenden Stärken, welche keine Gele oder Netzwerke bilden können, mit Stärken, welche zwar kristallisieren, jedoch für sich ebenfalls keine Gele bilden, mittels des vorgeschlagenen Verfahrens erhalten werden, wobei hierfür eine Heterokristallisation der Komponenten ausschlaggebend ist. Als Beispiel wurde für eine solche vorliegende, nicht-gelierfähige Stärke Waxy-Mais in nativer Form mit 15% gelöstem entzweigtem Maltodextrin gemischt und die Mischung unter hohen Schergeschwindigkeiten plastifiziert. Der Wassergehalt der Mischung  $W_0$  bei und nach erfolgter Netzwerkbildung war 41%. Nach anschliessender Quellung in Wasser von Proben in Form von Filmen wurde ein Wassergehalt  $W_1$  von 49% erhalten. Damit konnte gezeigt werden, dass ein Netzwerk vorlag.

#### Beispiel 5

Im Figur 4 ist schematisch ein Beispiel zur Herstellung von Lösungen von netzwerkfähigen Polysacchariden dargestellt. Dabei werden zwei netzwerkfähige Polysaccharide, beispielsweise eine entzweigte hochamylosehaltige Stärke 2) und ein entzweigtes Maltodextrin 3), in einen Mischreaktor 1) sowie zwei vorgängig temperierte Weichmacher

4) und 5) zudosiert. Zusätzlich kann ein Keimstabilisator wie Glycogen zudosiert werden. Die Komponenten werden im Mischreaktor 1) gemischt und aufgeheizt.

Die Mischzeit und die Temperatur richten sich nach der Auslegung und oder Art der Anlage und der angeforderten Eigenschaften am Endprodukt. Beispielsweise nach einer Zeit von 1min und bei einer Temperatur von 180°C, wird die Mischung über einen statischen Mischer 6) mittels einer Pumpe dispersiv gemischt. Durch diese Massnahmen wird eine Lösung von zwei netzwerkfähigen Polysacchariden hergestellt, die je nach Zeit und Temperatur verschiedene Zustände haben kann. Die Art und Qualität der Mischungsgüte der Lösung richtet sich nach den anvisierten Applikationen bzw. Anforderungen an das herzustellende Polysaccharid-Netzwerk. Die vorbereitete netzwerkfähige Polysaccharidlösung (drittes Fluid) kann danach beispielsweise mittels eines Wärmetauschers 7) abgekühlt oder unterkühlt und so mittels einer gewünschten Keimzahl dem nachfolgenden Prozessschritt f) zugeführt werden.

Analog kann auch ein einzelnes netzwerkfähiges Polysaccharid oder können mehr als zwei Polysaccharide verarbeitet werden. Alternativ können mehrere netzwerkfähige Polysaccharide jeweils entsprechend diesem Verfahren aufbereitet, vor dem Wärmetauscher zusammengeführt werden oder jeweils nach dem Durchlauf durch den Wärmetauscher einzeln im Schritt f) dem ersten Fluid zugeführt werden.

Je nach Art und/oder Auslegung der Anlagenkomponenten und/oder der Fahrweise und/oder der Mischungsverhältnisse und/oder der Zusammensetzung kann dieser Prozess kontinuierlich geführt werden. In diesem Fall würde nach der Aufbereitung über den statischen Mischer der Stofffluss direkt über den Wärmetauscher geführt und für den nächsten Verfahrensschritt bereitgestellt.

#### Beispiel 6

Im Figur 5 wird ein Beispiel zur kontinuierlichen Herstellung von netzwerkfähiger Polysaccharidlösung dargestellt. Die netzwerkfähigen Polysaccharide 9) und 10) werden kontinuierlich in den Pumpextruder 8) eindosiert. Nach einer ersten Förderzone werden die Weichmacher 11) und 12) ebenfalls kontinuierlich eindosiert. Der Pumpextru-

der führt die Komponenten einer Zahnradpumpe 13) zu. Die Zahnradpumpe baut den benötigten Druck auf, um die Komponenten über einen statischen Mischer 14) zu pumpen, wo bei beispielsweise 200°C eine disperse Mischung stattfindet und die Polysaccharide unter Scherung innerhalb von Sekunden gelöst werden. Danach wird diese Lösung über einen Wärmetauscher 15) kontrolliert abgekühlt, beziehungsweise unterkühlt, wonach sie dem Verfahrensschritt f) zugeführt werden kann. Durch diese Verfahrensvariante können insbesondere hohe Konzentrationen von netzwerkfähigen Polysacchariden in Lösungen überführt werden.

Analog können mehrere netzwerkfähige Polysaccharide gemeinsam verarbeitet werden oder alternativ können jeweilige Polysaccharide entsprechend diesem Verfahren einzeln aufbereitet, vor oder nach dem Wärmetauscher zusammengeführt, oder einzeln dem Verfahrensschritt f) zugeführt werden.

#### Beispiel 7

Gemäss Figur 6 werden zwei vorliegende Polysaccharide 17) und 18) kontinuierlich in einen Aufbereitungsextruder 16) dosiert. Nach einer kurzen Förderstrecke wird ein Weichmacher 19) zudosiert. Die vorliegenden Polysaccharide und der Weichmacher werden mittels geeigneter Schneckengeometrie, Drehzahl und Temperaturlösung zu einem ersten Fluid aufbereitet. Danach wird die beispielsweise entsprechend Beispiel 1 oder 2 aufbereitete netzwerkfähige Polysaccharidlösung 20) in den Aufbereitungsextruder zudosiert und danach mit dem ersten Fluid gemischt. Nach der Mischung können mittels Entgasungstechnik 22) Weichmacheranteile entfernt werden. Nachfolgend wird der notwendige Druck aufgebaut, um die Mischung über ein Formwerkzeug 21) kontinuierlich zu formen.

Um Blends von Polysaccharid-Netzwerk mit Polymeren zu erhalten, kann beispielsweise durch einen Seitenextruder ein plastifiziertes Polymer nach der Entgasung der Polysaccharidmischung zugeführt und nachfolgend mit dieser zu einem Blend gemischt werden. Ein Schaum kann erhalten werden, wenn ein geeignetes Treibmittel dem Prozess zugegeben wird.

### Beispiel 8

In Figur 7 wird im Unterschied zur Figur 6 die Mischung batchweise aufbereitet. Ein vorliegendes Polysaccharid 24) und ein Weichmacher 26) werden einem Mischer zudosiert und gemischt. Danach wird die entsprechende Menge an netzwerkfähiges Polysaccharid enthaltender Lösung 25) ebenfalls im Mischer zudosiert und die Gesamt-mischung gemischt. Danach wird diese Gesamt-mischung mittels eines Formextruders 23) und über eine Formgebungseinrichtung 28) in eine gewünschte Form gebracht.

**Bezugszeichenliste**

- 1 Mischreaktor
- 2 Dosiereinrichtung für netzwerkfähiges PS A
- 3 Dosiereinrichtung für netzwerkfähiges PS B
- 4 Dosiereinrichtung für WM1
- 5 Dosiereinrichtung für WM2
- 6 Dispergiereinrichtung
- 7 Wärmetauscher
- 8 Pumpextruder
- 9 Dosiereinrichtung für netzwerkfähiges PS A
- 10 Dosiereinrichtung für netzwerkfähiges PS B
- 11 Dosiereinrichtung für WM1
- 12 Dosiereinrichtung für WM2
- 13 Zahnradpumpe
- 14 Statischer Mischer
- 15 Wärmetauschereinrichtung
- 16 Aufbereitungsextruder
- 17 Dosiereinrichtung für vorliegendes PS C
- 18 Dosiereinrichtung für vorliegendes PS D
- 19 Dosiereinrichtung für WM3
- 20 Dosiereinrichtung für netzwerkfähiges PS-Lösung
- 21 Formgebungseinrichtung
- 22 Entgasungseinrichtung
- 23 Formgebungsextruder
- 24 Dosiereinrichtung für vorliegendes PS E
- 25 Dosiereinrichtung für netzwerkfähiges PS-Lösung
- 26 Dosiereinrichtung für WM3
- 27 Mischer
- 28 Formgebungseinrichtung
- PS.. Polysaccharid
- WM.. Weichmacher

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzwerk aus einer Gesamtmasse von mindestens einem vorliegenden Polysaccharid und mindestens einem netzwerkfähigen Polysaccharid durch Homo- und/oder Heterokristallisation gebildet wird, wobei diese Komponenten getrennt und individuell vorbereitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die vorliegenden Polysaccharide plastifiziert oder noch nicht plastifiziert, insbesondere nach Zugabe mindestens eines netzwerkfähigen Polysaccharids plastifiziert, die netzwerkfähigen Polysaccharide gelöst, und die Komponenten in diesem Zustand nach dem Zusammenführen zur Gesamtmasse gemischt werden, vorzugsweise molekulardispers.
3. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren folgende Schritte in mindestens einer Verfahrenszone aufweist:
  - a) Zuführen jeweils eines vorliegenden Polysaccharids;
  - b) Einwirken jeweils eines ersten Weichmachers auf das jeweils eine vorliegende Polysaccharid;
  - c) Überführen des jeweils einen vorliegenden Polysaccharids in jeweils ein erstes Fluid, wobei jeweils eine erste Mischung gebildet wird;
  - d) Überführen jeweils eines netzwerkfähigen Polysaccharids in jeweils ein zweites Fluid durch Einwirken jeweils eines zweiten Weichmachers;

- e) Überführen des jeweiligen zweiten Fluids in ein jeweiliges drittes Fluid;
- f) Einführen des jeweiligen zweiten Fluids aus Schritt d) oder des jeweiligen dritten Fluids aus Schritt e) in eine der jeweiligen ersten Mischungen aus den Schritten a) bis c);
- g) Vereinigen der jeweiligen Mischungen aus den Schritten a) bis f) zu einer Gesamtmischung;
- h) Bilden eines Polysaccharid-Netzwerkes aus der in Schritt g) gebildeten Gesamtmischung, insbesondere durch Homokristallisation zwischen jeweiligen Makromolekülen der jeweils mindestens einen netzwerkfähigen Polysaccharide untereinander und/oder durch Heterokristallisation zwischen diesen jeweiligen Makromolekülen und jeweiligen Makromolekülen der jeweils mindestens einen vorliegenden Polysaccharide, nachdem die Schritte a) bis g) vollzogen sind.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem der Schritte d) bis g), insbesondere nach Schritt f) und vor Schritt h), also vor der Netzwerkbildung, ein Weichmacher mindestens teilweise aktiv aus dem Verfahren entfernt wird.

5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt d) das netzwerkfähiges Polysaccharid enthaltende zweite Fluid überheizt wird.

6. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt e) das netzwerkfähiges Polysaccharid enthaltende dritte Fluid unterkühlt wird.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einem der Schritte a) bis g) mindestens einmal ein Fremdnukleierungsmittel zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt e) kurz vor Schritt f) das netzwerkfähiges Polysaccharid enthaltende dritte Fluid mit Ultraschall behandelt wird.
9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem Verfahren in mindestens einem der Schritte a) bis g) mindestens ein Zusatz zugeführt wird.
10. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das vorliegende Polysaccharid eine vorliegende Stärke und das netzwerkfähige Polysaccharid eine netzwerkfähige Stärke enthält, insbesondere das vorliegende Polysaccharid eine vorliegende Stärke und das netzwerkfähige Polysaccharid eine netzwerkfähige Stärke ist.
11. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte a), b), c), f) und g) entfallen und somit weitere Netzwerke basierend auf netzwerkfähigen Polysacchariden, insbesondere netzwerkfähigen Stärken, erhalten werden, wobei der Weichmachergehalt  $WM_0$  der Netzwerke nach erfolgter Herstellung ohne nachträgliche Trocknung in Gew.% im Bereich 10% - 83%, vorzugsweise im Bereich 10% - 73%, noch bevorzugter im Bereich 10% - 63%, insbesondere im Bereich 10% - 53%, am bevorzugtesten im Bereich 10% - 40% liegt.
12. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Weichmachergehalt  $WM_0$  der Netzwerke nach erfolgter Herstellung ohne nachträgliche Trocknung in Gew.% im Bereich 10% - 97%, vorzugsweise im Bereich 10% - 85%, noch bevorzugter im Bereich 10% - 75%, insbesondere im Bereich 10% - 65%, am bevorzugtesten im Bereich 10% - 50% liegt.
13. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Schritt g) und vor, während oder nach dem Schritt h) ein Schritt h1) zum Formen des Gesamtgemisches durchgeführt wird, insbesondere dass

während des Schrittes h1) die Netzwerkbildung beeinflusst, insbesonderst durch einen spezifischen Zusatz beeinflusst wird.

14. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass auf den Schritt h) oder h1) oder mit dem Schritt h1), ein Schritt h2) erfolgt, wobei das Polysaccharid-Netzwerk ganz oder teilweise vernetzt ist und durch eine Wärmebehandlung, insbesondere durch eine Wärmebehandlung in Kombination mit einer Variation des Weichmachergehalts  $WM_0$ , vorzugsweise des Wasergehalts, modifiziert wird, insbesondere getrocknet wird und/oder der kristalline Anteil in den A-Strukturtyp umgewandelt wird.
15. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzwerk durch ein Verfahren gemäss einem der vorangehenden Ansprüche hergestellt worden ist und bevorzugt das Netzwerk transparent ist.
16. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzwerk mit mindestens einem Polymer zu einem Blend gemischt worden ist.
17. Thermoplastische Stärke mit verbesserter Zähigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte d) bis f) des Verfahrens entfallen, mindestens einer der Zusätze ein spezieller Zusatz ist und dieser in Form einer hochdisper sen Phase vorliegt, wobei die mittlere Grösse dieser Phase im Bereich  $50\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , vorzugsweise im Bereich  $20\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , noch bevorzugter im Bereich  $7\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich  $3\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , am bevorzugtesten im Bereich  $1\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$  liegt.
18. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzwerk nach erfolgter Herstellung ohne nachträgliche Trocknung einen Weichmachergehalt  $WM_0$  in Gew.% aufweist, der im Bereich 10% - 83%, vorzugsweise im Bereich 10% - 77%, noch bevorzugter im Bereich 10% - 73%, ins-

besondere im Bereich 10% - 67%, am bevorzugtesten im Bereich 10% - 63% liegt.

19. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzwerk nach erfolgter Herstellung ohne nachträgliche Trocknung einen Weichmachergehalt  $WM_0$  in Gew.% aufweist, der im Bereich 10% - 57%, vorzugsweise im Bereich 10% - 53%, noch bevorzugter im Bereich 10% - 47%, insbesondere im Bereich 10% - 40%, am bevorzugtesten im Bereich 10% - 33% liegt.
20. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem nach der Herstellung erhaltenen Netzwerk mit  $WM_0$ , nachdem es in Form eines Films während 24 Stunden bei Raumtemperatur in Wasser gequollen wurde, die in diesem gequollenen Zustand bei Raumtemperatur gemessene Scherfestigkeit des Stärke-Netzwerks im Bereich 200kPa – 37MPa, vorzugsweise im Bereich 400kPa – 37MPa, noch bevorzugter im Bereich 800kPa – 37MPa, insbesondere im Bereich 1.5MPa – 37MPa, am bevorzugtesten im Bereich 3MPa – 37MPa liegt.
21. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem nach der Herstellung erhaltenen Netzwerk mit  $WM_0$ , nachdem es in Form eines Films während 24 Stunden bei Raumtemperatur in Wasser gequollen wurde, die in diesem gequollenen Zustand bei 25°C gemessene Zugfestigkeit des Stärke-Netzwerks im Bereich 1MPa – 37MPa, vorzugsweise im Bereich 3MPa – 37MPa, noch bevorzugter im Bereich 7MPa – 37MPa, insbesondere im Bereich 14 MPa – 37MPa, am bevorzugtesten im Bereich 21MPa – 37MPa liegt.
22. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nach der Herstellung erhaltene Netzwerk in Form eines Films bei dem Weichma-

chergehalt  $W_{M_0}$ , nachdem das Netzwerk während 24 Stunden bei Raumtemperatur in Wasser gequollen wurde, einen Wassergehalt in Gew.% von 10% - 60%, vorzugsweise von 10% - 55%, noch bevorzugter von 10% - 50%, insbesondere von 10% - 45%, am bevorzugtesten von 10% - 40%, am insbesondersten von 10% - 30% aufweist.

23. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn das Netzwerk in Form eines Films von 0.3 mm Dicke, nachdem dieser Film getrocknet worden ist und in diesem Zustand in eine Atmosphäre mit maximal 43% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur gebracht und dort so lange aufbewahrt wurde, bis das Gewicht des Films sich nicht mehr änderte und der Film einen Wassergehalt von  $W_{43}$  aufwies und, nachdem der Film darauf in eine Atmosphäre mit mindestens 90% Luftfeuchtigkeit bei Raumtemperatur gebracht wurde, bis das Gewicht sich nicht mehr änderte und der Film einen Wassergehalt von  $W_{90}$  angenommen hat, die Differenz der Wassergehalte  $W_{90} - W_{43}$  in Gew.% 3% - 25%, vorzugsweise 3% - 20%, noch bevorzugter 3% - 17%, insbesondere 3% - 13%, am bevorzugtesten 3% - 10%, am insbesondersten 3% - 7% beträgt.
24. Netzwerk auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, vorzugsweise nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der kristalline Anteil, erhalten durch Separation des kristallinen Anteils vom amorphen Anteil der Weitwinkel-Röntgendiffraktionskurve einer Probe mit 7 bis 14 Gew.% Wasser, zwischen den Streuwinkeln  $3^\circ < 2\theta < 37^\circ$ , 15% - 100%, vorzugsweise 25% - 100%, noch bevorzugter 35% - 100%, insbesondere 45% - 100%, am bevorzugtesten 60% - 100% beträgt.
25. Netzwerk auf Polysacharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es als Film, Folie, Filament, Makro- oder Mikro-Faser, insbesondere als im Gel-Spinnverfahren hergestellte orientierte Fasern, als Schaum, Granulat, Pulver, in Form von Mikropartikeln, in sprühgetrockneter Form, in expandierter Form, als Formteil, insbesondere

re als Spritzgussteil, Stranggussteil, Profilgussteil, Tiefziehteil oder als Thermoformteil vorliegt.

26. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, als System zur kontrollierten Abgabe und/oder Aufnahme spezifischer Stoffe, insbesondere für die orale oder rektale Verabreichung von Wirkstoffen und/oder für die kontrollierte Abgabe und/oder Aufnahme von in der Landwirtschaft und im Garten benutzten Stoffen.
27. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche als Implantat, beispielsweise als Platte oder Schraube zur Fixierung von Knochenbrüchen oder als Stütznetz bei einem Leistenbruch, als chirurgischer Werk- und Hilfsstoff, beispielsweise als Folie, Schlauch oder als Faden.
28. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, im Lebensmittel-, Galenik-, Kosmetik-, Health Care -, Verpackungs- oder Agrarbereich, beispielsweise als Lebensmittel oder Lebensmittelzusatz, Gelatineersatz, wie bei Gummibärchen und Geleeprodukten, als Bonbon, Ballaststoff, Fettersatz, als resistente Stärke und Prebiotikum, als Verdickungsmittel oder Zusatz bei Getränken, als Tablettierungshilfsstoff, Tablettensprengmittel, Glasur, Hart- und Weichkapsel, als Puder, Crème-Zusatz, Sonnenschutzmittel-Zusatz, Watte-Stäbchen, als Polystyrolschaum-Ersatz, Folie, biorientierte Folie, Verbundfolienkomponente, Papier-Laminat, als Ersatz von Cellulose und Zellstoff, insbesondere für Papier und Papiergebrauchsartikel, Einmal-Gebrauchskleidung, im Fast-Food Bereich, Geschirr und Besteck, Food-Tray, Trinkhalm, Becher, als Lebensmittelverpackung, in geschäumter Form als wärmedämmender Lebensmittelbehälter, als Kau-Knochen für den Hund, Einkaufs-Tragtasche, Kehricht- und Kompostsack, als Mulch-Folie, Pflanzentopf, Golf-Tip, als Kinderspielzeug, Kauobjekt für zahnende Kleinkinder, oder in sprühgetrockneter oder in geschäumter Form als Feuchtigkeitsabsorber, insbesondere zur Unterdrückung von Wolkenbildung oder Regen oder Gewitter in der Atmosphäre.

29. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, als System zum Schutz vor Stoffen, beispielsweise als Schutz vor oxidativen oder geruchsintensiven oder giftigen Stoffen, als Schutzschicht von gegenüber Sauerstoff und Radikalen empfindlichen Wirkstoffen wie beispielsweise Arzneimitteln und Vitaminen, als Barriere- und/oder Membransystem zur Abschirmung und/oder zum Einschluss von Stoffen, insbesondere als Barriere- und/oder Membransystem für die Nano,- Mikro- oder Makroenkapsulation, insbesondere als Barriere- und/oder Membransystem für Nano- oder Mikroreaktoren und/oder Bioreaktoren.
30. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche als Trägersystem für den selektiven Transport chemischer Stoffe, insbesondere für die chemische oder biochemische Analytik, beispielsweise für die Gelpermeationschromatographie und die Gel-Elektrophorese von Molekülen, insbesondere von Makromolekülen wie Proteinen, DNS und RNS sowie Polysacchariden und anderen hydrophilen Biomakromolekülen.
31. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, als Substrat zum Herstellen von Geweben, Organteilen oder Organen im Bereich des Scaffold- oder Tissue-Engineering, insbesondere als Substrat zur in-vitro Herstellung von Herzklappen.
32. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, als spezielle Zusätze in Form einer hochdispersen Phase enthaltendes Netzwerk mit hoher Zähigkeit, wobei die mittlere Grösse dieser Phase im Bereich  $50\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , vorzugsweise im Bereich  $20\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , noch bevorzugter im Bereich  $7\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , insbesondere im Bereich  $3\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$ , am bevorzugtesten im Bereich  $1\mu\text{m} - 0.07\mu\text{m}$  liegt, insbesondere als Polysaccharid- oder Stärke-Gummi, als Komponente von Gummi-Formulierungen, als die Dämpfungs-, Abrieb-, Haft- und Gleiteigenschaften

ten von PKW- oder LKW-Reifen günstig beeinflussender Zuschlagstoff der entsprechenden Gummi-Formulierungen.

33. Verwendung von Thermoplastischer Stärke mit verbesserter Zähigkeit, nach Anspruch 17, als Ersatz von herkömmlicher TPS in deren Anwendungen, insbesondere als TPS-Weichkapsel, TPS-Spritzgusshartkapsel oder als TPS-Blend, beispielsweise bei Polycaprolacton-TPS Blends.
34. Verwendung eines Netzwerks auf Polysaccharidbasis und dessen Blends, insbesondere auf Stärkebasis, nach einem der vorangehenden Ansprüche, als aus nachwachsenden, regenerierbaren und CO<sub>2</sub>-neutralen Stoffen bestehender nachhaltiger Werkstoff, insbesondere zur Substitution von herkömmlichen Kunststoffen.

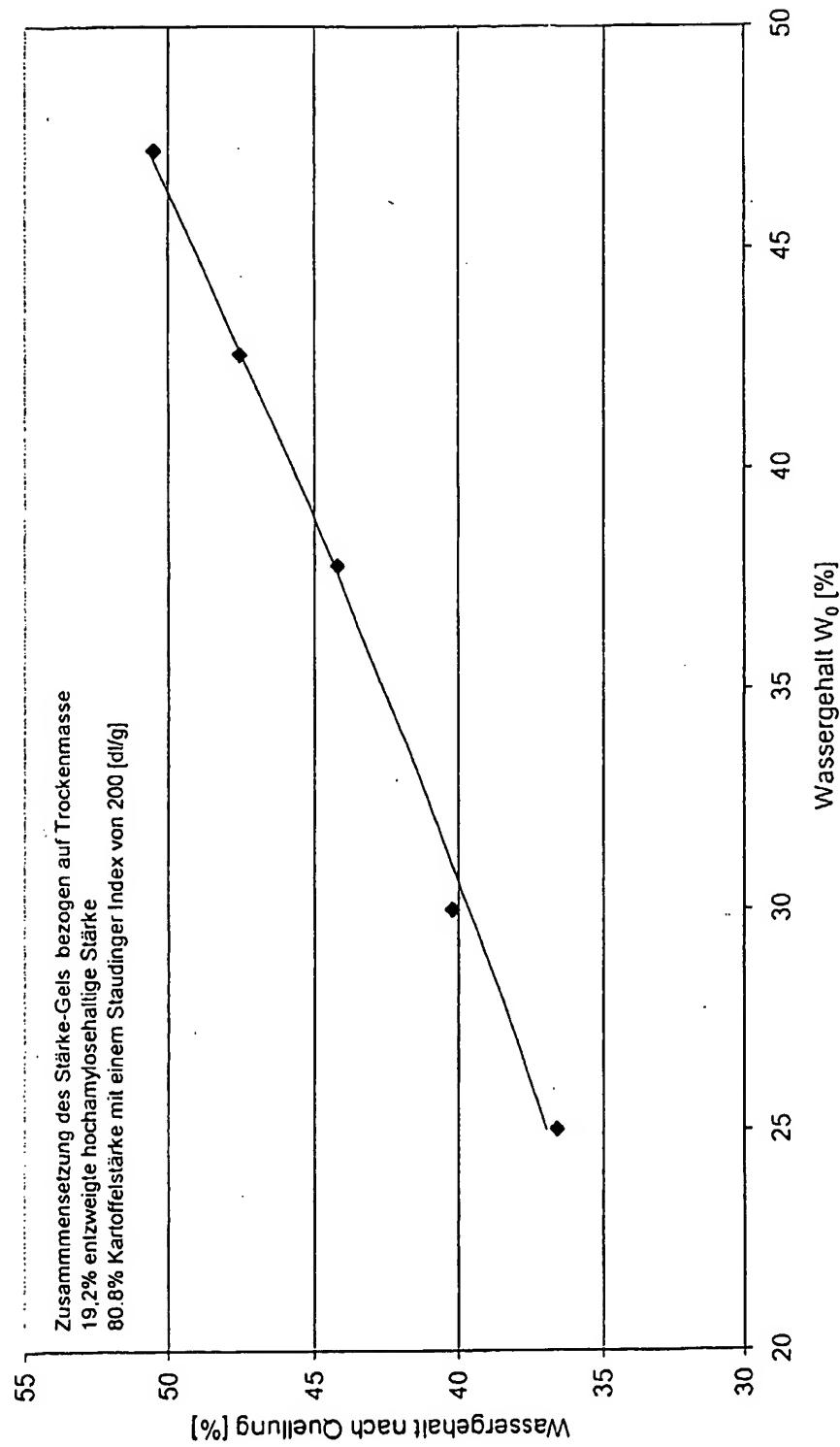


Fig. 1

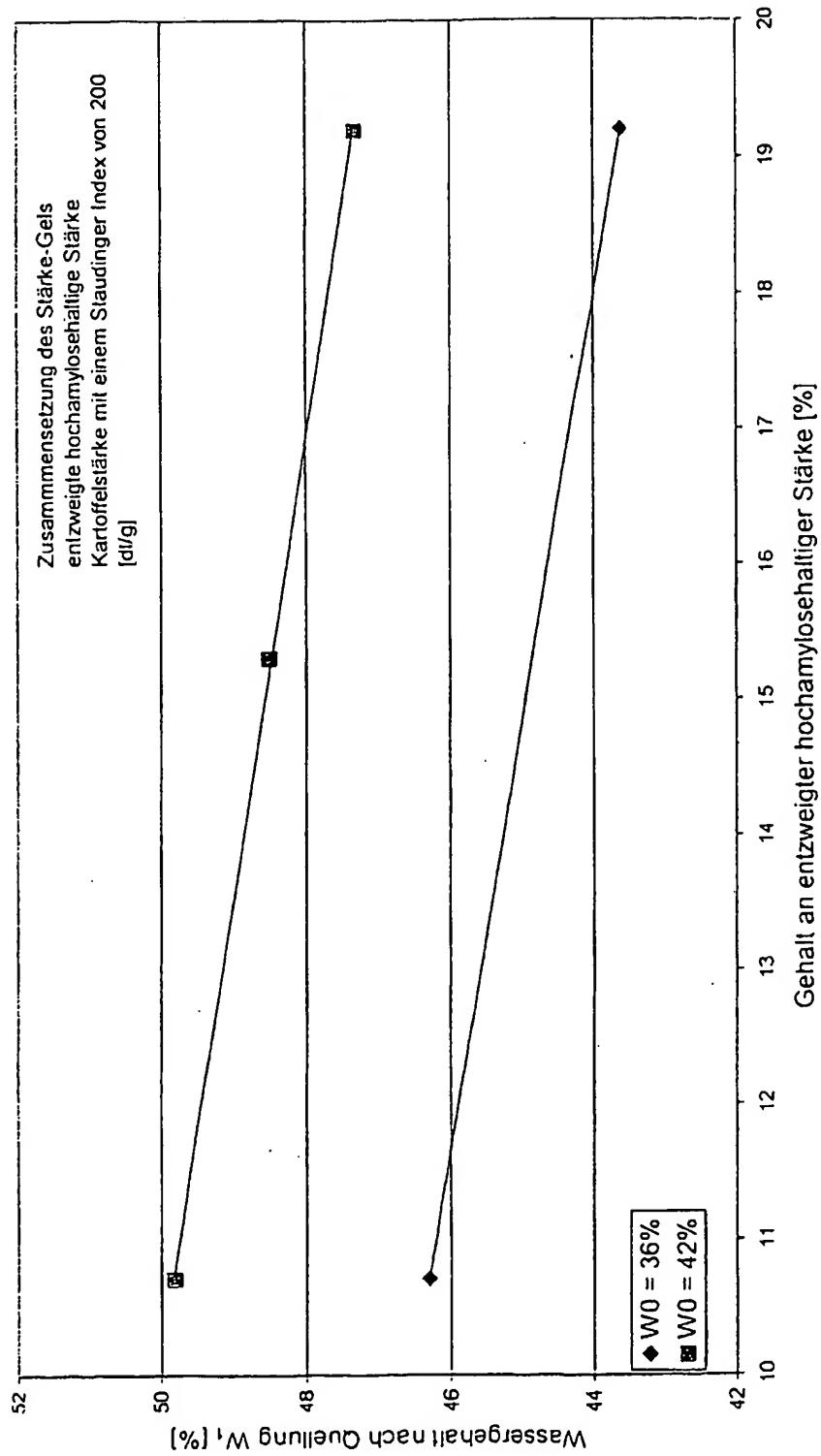


Fig. 2

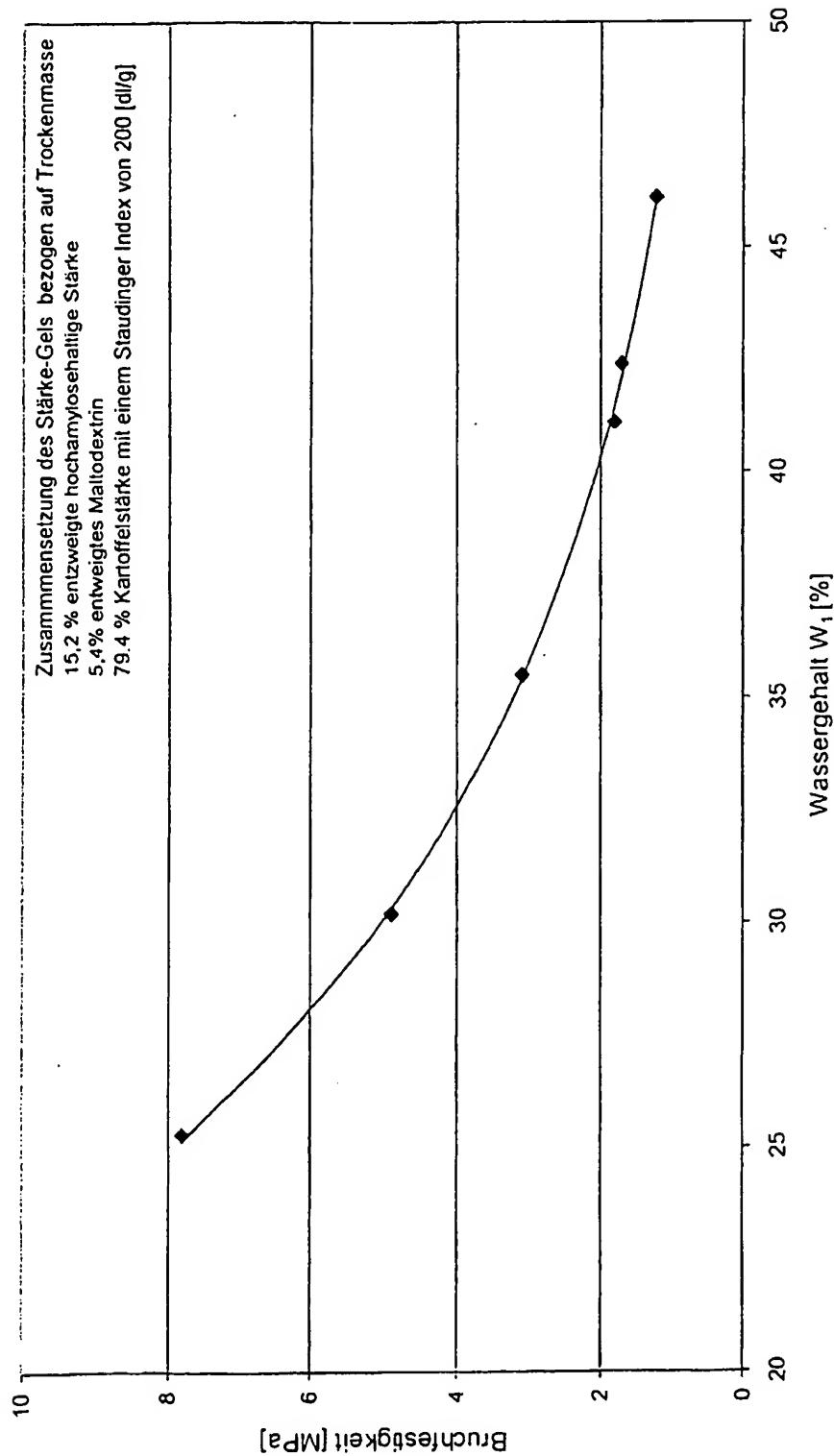


Fig. 3

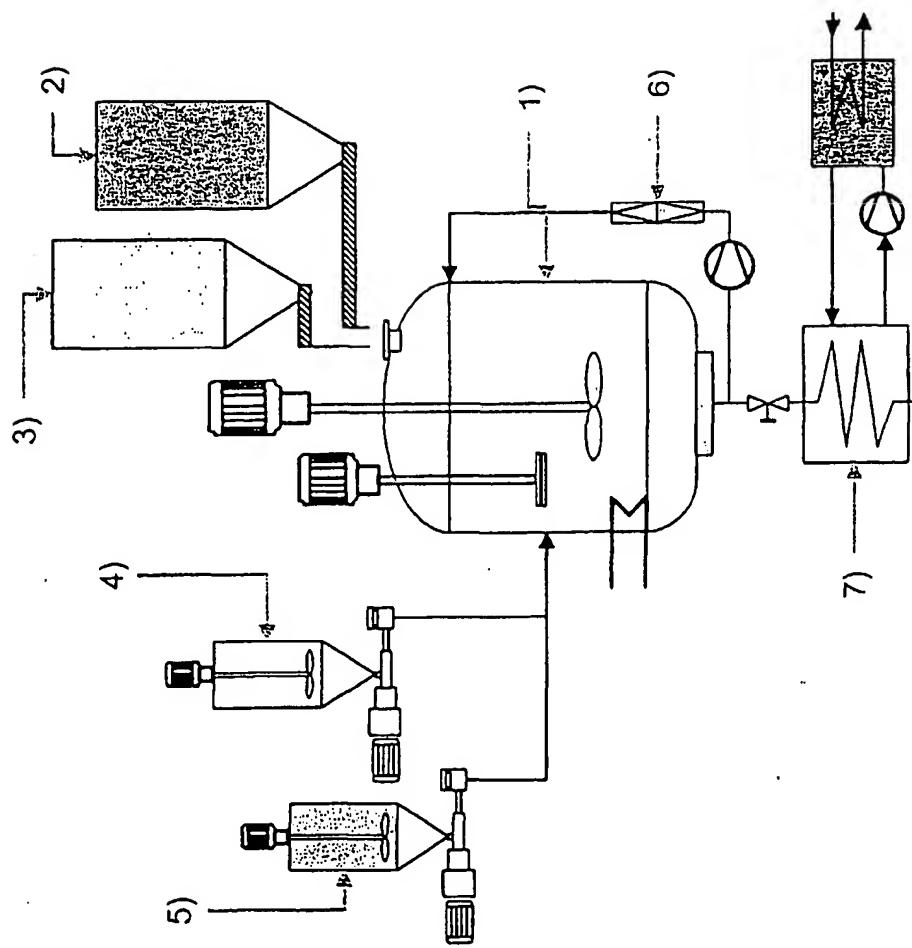


Fig. 4

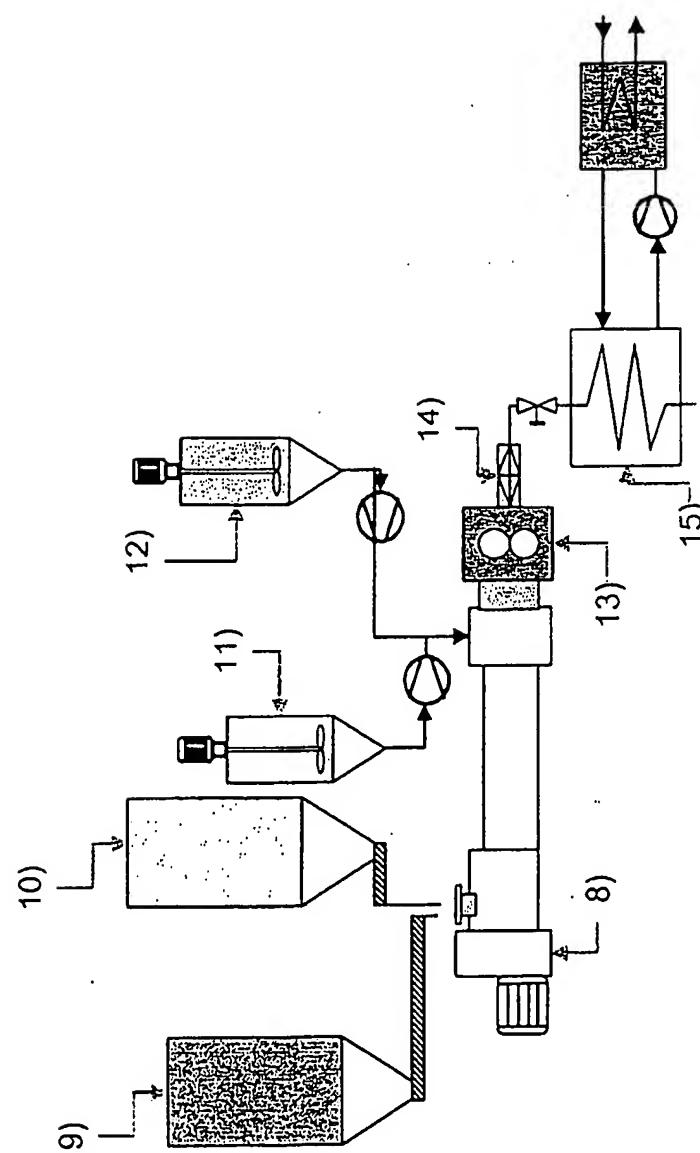


Fig. 5

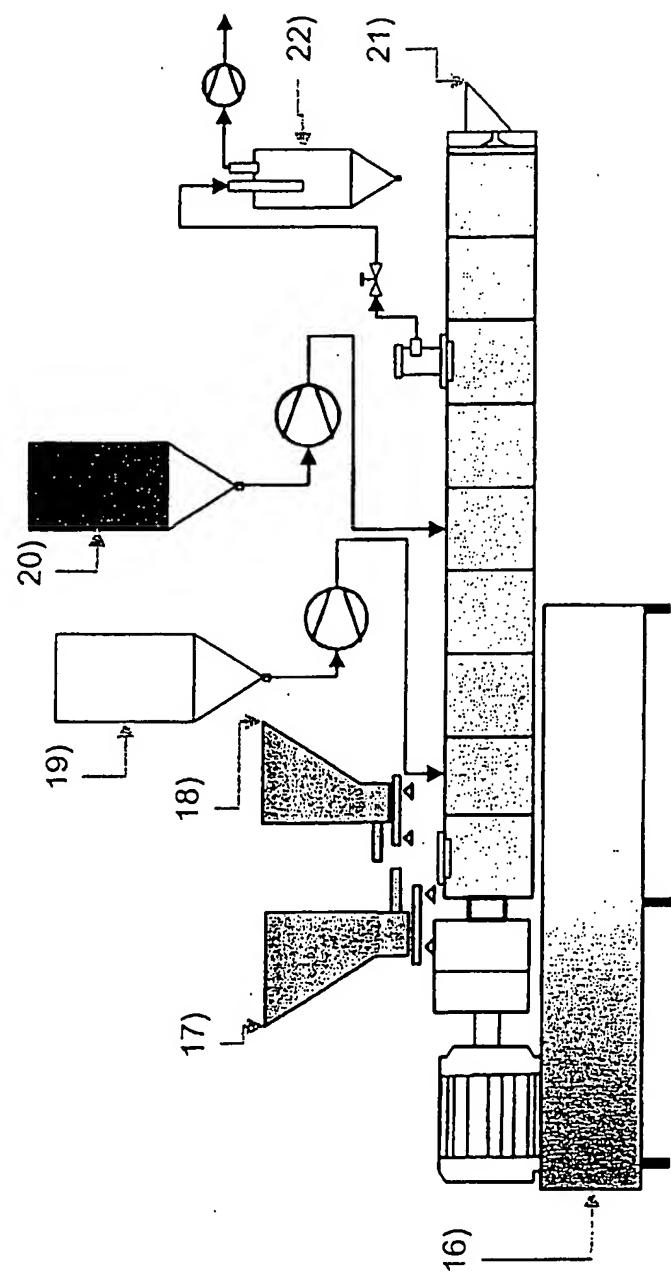


Fig. 6

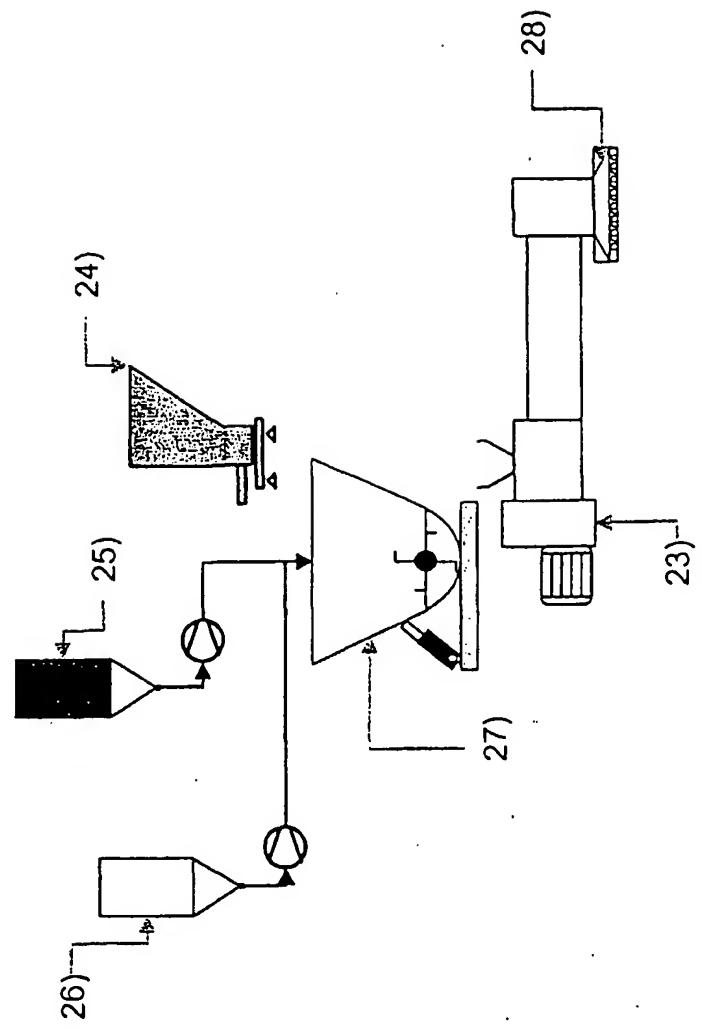


Fig. 7